INDICE

Nº página

1.- EL PETRÓLEO CRUDO

1.1.- GENERALIDADES Y CARACTERIZACION BASICA

El petróleo crudo es la materia prima principal de la industria de Refinación del Petróleo, está constituido por una mezcla de diferentes tipos de hidrocarburos, cuyas moléculas se componen de Carbono e Hidrógeno, con un pequeño porcentaje de otros elementos conformando hidrocarburos de estructuras más o menos complejas como compuestos heterocíclicos de nitrógeno, oxígeno y azufre, compuestos órgano metálicos, además contiene sedimentos inorgánicos y agua.

La composición aproximada de los crudos puede verse en la Tabla 1.1

Tabla 1.1

CRUDOS.	Composición % peso
Carbono	84 - 87
Hidrógeno	11 - 14
Azufre	0 - 5
Nitrógeno	0 – 0,2
Oxígeno	0 – 0,5

Aproximadamente 600 tipos diferentes de hidrocarburos han sido identificados en el petróleo y es probable que existan cientos de compuestos. En un estudio realizado en el Instituto Americano del Petróleo (API) cerca de 300 hidrocarburos individuales fueron identificados en el petróleo Oklahoma en Ponca City. Alrededor de 200 compuestos de azufre fueron identificados en 20 años de estudios sistemáticos de 4 tipos de petróleo. Las moléculas de hidrocarburos son más complejas a medida que aumenta el punto de ebullición de las mismas. En un crudo están presentes, en mayor o menor proporción, hidrocarburos parafínicos, aromáticos y nafténicos. Como su formación ha tenido lugar en atmósfera reductora, anaeróbica, no se encuentran hidrocarburos olefínicos en su composición.

La teoría más aceptada plantea su origen orgánico, formado a partir de residuos animales y vegetales sometidos a determinadas condiciones de temperatura y presión, que junto a una acción bacteriana anaeróbica da lugar a los hidrocarburos. Estos fluyen entre varias capas sedimentarias hasta que se concentran en unas formaciones geológicas características, no permeables y porosas que constituyen lo que se denomina yacimiento dentro de un campo petrolífero.

El yacimiento se encuentra estratificado, en su capa superior aparece gas, en una segunda capa el líquido hidrocarbonado y por último agua salada. Algunos yacimientos solo contienen gas, denominado Gas Natural, compuesto fundamentalmente por sulfuro de hidrógeno y metano. Los yacimientos pueden localizarse en tierra y bajo el mar (off shore) a diferentes profundidades que pueden llegar a varios miles de metros. Los procedimientos de extracción varían según el tipo y condiciones del pozo. A pie de pozo es necesario decantar el crudo del agua que le acompaña y estabilizarlo para eliminar el gas y poder almacenarlo y transportarlo en condiciones adecuadas.

Como consecuencia de su origen, condiciones de evolución y antigüedad, los crudos tienen diferente composición en cuanto al tipo y cantidad de familias químicas hidrocarbonadas de las que están formadas. Las características físicas variarán en función de esta composición e inciden en las posibilidades de refino o aprovechamiento para la obtención de sus productos derivados, principalmente combustibles, lubricantes, asfaltos y materias primas para petroquímica, así como en su valoración económica.

Atendiendo a la mayor proporción del tipo de hidrocarburos que conforman la mezcla los crudos se clasifican **según su base**: **parafínica, nafténica, asfáltica y mixta.**

En las Tablas 1.2 y 1.3 se muestran algunas características físicas de los hidrocarburos parafínicos, nafténicos y aromáticos hasta un contenido máximo de 30 átomos de carbono.

				Tabla 1.2				
			HIDROCARBUROS PARAFINICOS ($C_1 – C_{30}$)					
	Fórmula	Peso Molecular	Punto Ebullición ºC	Specific Gravity 60/60ºF	API	Octano Motor	Octano Research	K_{UOP}
METANO	CH4	16,04	-161,5	0,3	340			19,5
ETANO	C2H6	30,07	-88,6	0,3562	265,76			19,4
PROPANO	C3H8	44,10	-42,1	0,5070	147,60			14,7
n-BUTANO	C4H10	58,12	-0,5	0,5840	110,79	89,6	93,8	13,5
ISOBUTANO	C4H10	58,12	-11,8	0,5629	119,89	97,6	10,1	13,8
N-PENTANO	C5H12	72,15	36,1	0,6311	92,70	62,6	61,7	13,0
ISOPENTANO	C5H12	72,15	27,8	0,6247	95,01	90,3	92,3	13,1
N-HEXANO	C6H14	86,18	68,7	0,6638	81,66	26,0	24,8	12,8
N-HEPTANO	C7H16	100,20	98,4	0,6882	74,11	0,0	0,0	12,7
N-OCTANO	C8H18	114,23	125,7	0,7070	68,65			12,7
N-NONANO	C9H20	128,26	150,8	0,7219	64,52			12,6
N-DECANO	C10H22	142,28	174,2	0,7342	61,22			12,6
N-DECANO	C10H22	142,28	174,2	0,7342	61,22			12,6
N-UNDECANO	C11H24	156,31	195,9	0,7445	58,56			12,7
N-DODECANO	C12H26	170,34	216,3	0,7527	56,48			12,7
N-TRIDECANO	C13H28	184,36	235,5	0,7617	54,26			12,7
N-TETRADECANO	C14H30	198,39	253,6	0,7633	53,87			12,9
N-PENTADECANO	C15H32	212,42	270,7	0,7722	51,75			12,9
N-HEXADECANO	C16H34	226,44	286,9	0,7772	50,56			12,9
N-HEPTADECANO	C17H36	240,47	302,0	0,7797	49,99			13,0
N-OCTADECANO	C18H38	254,50	316,3	0,7820	49,45			13,1
N-NONADECANO	C19H40	268,53	335,6	0,7869	48,31			13,1
N-EICOSANO	C20H42	282,55	343,8	0,7924	47,10			13,1
N-HENEICOSANO	C21H44	296,58	356,5	0,7954	46,41			13,1
N-DOCOSANO	C22H46	310,61	368,6	0,7981	45,79			13,2
N-TRICOSANO	C23H48	324,63	380,2	0,8004	45,28			13,2
N-TETRACOSANO	C24H50	338,66	391,3	0,8025	44,82			13,2
N-PENTACOSANO	C25H52	352,69	401,9	0,8027	44,79			13,3
N-HEXACOSANO	C26H54	366,71	412,2	0,8079	43,64			13,3
N-HEPTACOSANO	C27H56	380,74	422,2	0,8086	43,50			13,3
N-OCTACOSANO	C28H58	394,77	431,6	0,8101	43,17			13,4
N-NONACOSANO	C29H60	408,79	440,8	0,8120	42,76			13,4
N-TRIACONTANO	C30H62	422,82	449,7	0,8132	42,50			13,4
			HIDROCARBUROS NAFTENICOS ($C_5– C_{20}$)					
CICLOPENTANO	C5H10	70,13	49,26	0,7603	54,61	84,9	0,1	11,0
METILCICLOPENTANO	C6H12	84,16	71,81	0,7540	56,17	80,0	91,3	11,3
ETILCICLOPENTANO	C7H14	98,19	103,47	0,7712	51,98	61,2	67,2	11,4
N-PENTILCICLOPENTANO	C10H20	140,27	180,50	0,7954	46,41			11,7
N-HEXILCICLOPENTANO	C11H22	154,30	202,90	0,8006	45,24			11,9
N-HEPTILCICLOPENTANO	C12H24	168,32	223,90	0,8051	44,26			12,0
N-OCTILCICLOPENTANO	C13H26	182,35	243,50	0,8088	43,45			12,1
N-NONILCICLOPENTANO	C14H28	196,38	262,00	0,8121	42,73			12,2
CICLOHEXANO	C6H12	84,16	80,74	0,7835	49,10	77,2	83,0	11,0
METILCICLOHEXANO	C7H14	98,19	100,93	0,7748	51,13	71,1	74,8	11,3
ETILCICLOHEXANO	C8H16	112,21	131,78	0,7921	47,14	40,8	45,6	11,4
N-PROPILCICLOHEXANO	C9H18	126,24	156,72	0,7981	45,79	14,0	17,8	11,5
N-BUTILCICLOHEXANO	C10H20	140,27	180,94	0,8034	44,64			11,6
N-PENTILCICLOHEXANO	C11H22	154,30	203,67	0,8077	43,69			11,8
N-HEXILCICLOHEXANO	C12H24	168,32	224,70	0,8115	42,86			11,9
N-HEPTILCICLOHEXANO	C13H26	182,35	244,90	0,8112	42,94			12,0
N-OCTILCICLOHEXANO	C14H28	196,38	263,60	0,8177	41,55			12,1
N-NONILCICLOHEXANO	C15H30	210,40	281,50	0,8202	41,02			12,2
N-DECILCICLOHEXAME	C16H32	224,43	297,59	0,8223	40,57			12,3
N-UNDECILCICLOHEXANO	C17H34	238,46	313,20	0,8244	40,14			12,4
N-DODECILCICLOHEXANO	C18H36	252,48	327,90	0,8261	39,80			12,4
N-TRIDECILCICLOHEXANO	C19H38	266,51	341,90	0,8277	39,45			12,5
N-TETRADECILCICLOHEXANO	C20H40	280,54	355,00	0,8291	39,18			12,6
CICLOHEPTANO	C7H14	98,19	118,79	0,8144	42,24	40,2	38,8	10,9
CICLOOCTANO	C8H16	112,21	151,14	0,8405	36,86	58,2	71,0	10,9
CICLONONANO	C9H18	126,24	178,40	0,8545	34,10			10,9
ETILCICLOHEPTANO	C9H18	126,24	163,33	0,7992	45,55			11,5
CICLOHEPTANO	C7H14	98,19	118,79	0,8144	42,24	40,2	38,8	10,9

Tabla 1.3								
HIDROCARBUROS AROMATICOS (C_6 – C_{22})								
	Fórmula	Peso Molecular	Punto Ebullición ºC	Specific Gravity 60/60ºF	API	Octano Motor	Octano Research	K_{UOP}
BENCENO	C6H6	78,11	80,10	0,8829	28,77	2,8		9,7
TOLUENO	C7H8	92,14	110,62	0,8743	30,34	0,3	5,8	10,1
ETILBENCENO	C8H10	106,17	136,18	0,8744	30,32	97,9	0,8	10,3
O-XILENO	C8H10	106,17	144,43	0,8849	28,40	100,0		10,3
M-XILENO	C8H10	106,17	139,12	0,8694	31,26	2,8	4,0	10,4
P-XILENO	C8H10	106,17	138,36	0,8666	31,78	1,2	3,4	10,4
N-PROPILBENCENO	C9H12	120,19	159,24	0,8683	31,45	98,7	1,5	10,6
ISOPROPILBENCENO	C9H12	120,19	152,41	0,8685	31,43	99,3	2,1	10,5
O-ETILTOLUENO	C9H12	120,19	165,18	0,8847	28,43	92,1	0,2	10,4
M-ETILTOLUENO	C9H12	120,19	161,33	0,8685	31,43	100,0	1,8	10,6
P-ETILTOLUENO	C9H12	120,19	162,02	0,8652	32,04	97,0		10,7
N-BUTILBENCENO	C10H14	134,22	183,27	0,8660	31,90	94,5	0,4	10,8
O-DIETILBENCENO	C10H14	134,22	183,42	0,8839	28,59			10,6
N-HEXILBENCENO	C12H18	162,27	226,10	0,8621	32,64			11,2
N-HEPTILBENCENO	C13H20	176,30	246,10	0,8608	32,87			11,4
N-OCTILBENCENO	C14H22	190,33	264,40	0,8602	32,99			11,5
N-NONILBENCENO	C15H24	204,36	282,00	0,8599	33,06			11,6
N-DECILBENCENO	C16H26	218,38	297,89	0,8593	33,17			11,8
N-UNDECILBENCENO	C17H28	232,41	313,20	0,8587	33,28			12,0
N-DODECILBENCENO	C18H30	246,44	327,60	0,8553	33,94			12,0
N-TRIDECILBENCENO	C19H32	260,46	341,30	0,8589	33,25			12,0
N-TETRADECILBENCENO	C20H34	274,49	354,00	0,8587	33,29			12,1
N-PENTADECILBENCENO	C21H36	288,52	366,00	0,8587	33,29			12,2
N-HEXADECILBENCENO	C22H38	302,54	378,00	0,8586	33,31			12,3
CYCLOHEXILBENCENO	C12H16	160,26	240,12	0,9473	17,88			10,3
STIRENO	C8H8	104,15	145,14	0,9087	24,22	0,2	3,0	10,0
N-HEXILBENCENO	C12H18	162,27	226,10	0,8621	32,64			11,2

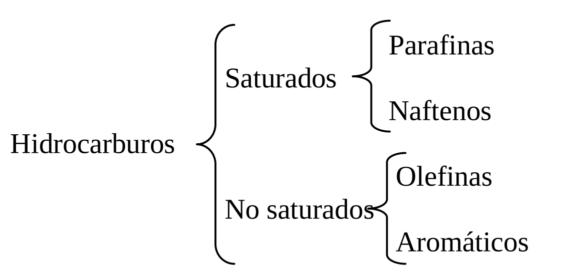
Base parafínica: Las parafinas livianas dan buenos aceites para usos domésticos, pues no producen humo al quemarse, tienden a resistir el calor. Las parafinas más espesas contienen cristales blancos y blandos que cuando son aislados y refinados forman lo que se conoce como cera parafinada. Se encuentran generalmente en Pensilvana, West Virginia y centro de Estados Unidos.

Base nafténica: Generalmente contienen gran proporción de fracciones volátiles, es decir, componentes que se evaporan fácilmente. Se encuentran generalmente en la antigua URSS, Perú, California y Golfo de Méjico. En Cuba se encuentra en la zona de Motembo.

Base asfáltica: Contienen además de carbono e hidrógeno, gran cantidad de azufre. En la destilación avanzada o más completa rinden una cantidad relativamente alta de alquitrán y asfalto. Se pueden encontrar en Méjico, Venezuela, California y el Caribe.

Base mixta: Ningún crudo es realmente netamente nafténico, asfáltico o parafínico en su composición química, sino que contienen proporciones de los otros tipos, caracterizándose por la predominancia del compuesto en mayoría. Sin embargo, ciertos crudos de Kansas, Oklahoma y Texas, tienen tan parejos los contenidos de nafta, parafinas y asfaltos que resulta imposible clasificarlos en una sola de estas clases.

Pueden definirse dos grandes grupos de hidrocarburos: saturados y no saturados. Cuando todas las valencias de los átomos de carbono se comparten con otros átomos, es saturado; cuando hay falta de hidrógeno es no saturado y se pueden compartir dos y hasta tres valencias entre un átomo de carbono con otro átomo. Los saturados y no saturado, se dividen a su vez en dos grupos importantes cada uno:



Las parafinas son las más ricas en hidrógeno, son saturadas y por tanto relativamente estables. Las parafinas comunes son líquidos, pero se pueden encontrar gaseosas o sólidas. La fórmula general es: $\mathbf{C_nH_{2n+2}}$.

Los naftenos (ciclanos o ciclo alcanos) son saturados, lo que hace que sean resistentes a los cambios, incluyendo la oxidación. Son relativamente insolubles en ácido sulfúrico fuerte. Los más importantes son ciclo pentano y ciclohexano. La fórmula general es: $\mathbf{C_nH_{2n}}$

Los no saturados tienden a formar gomas, lacas y fangos, al unirse al oxígeno y separarse del carbono que es un enlace relativamente menos estable.

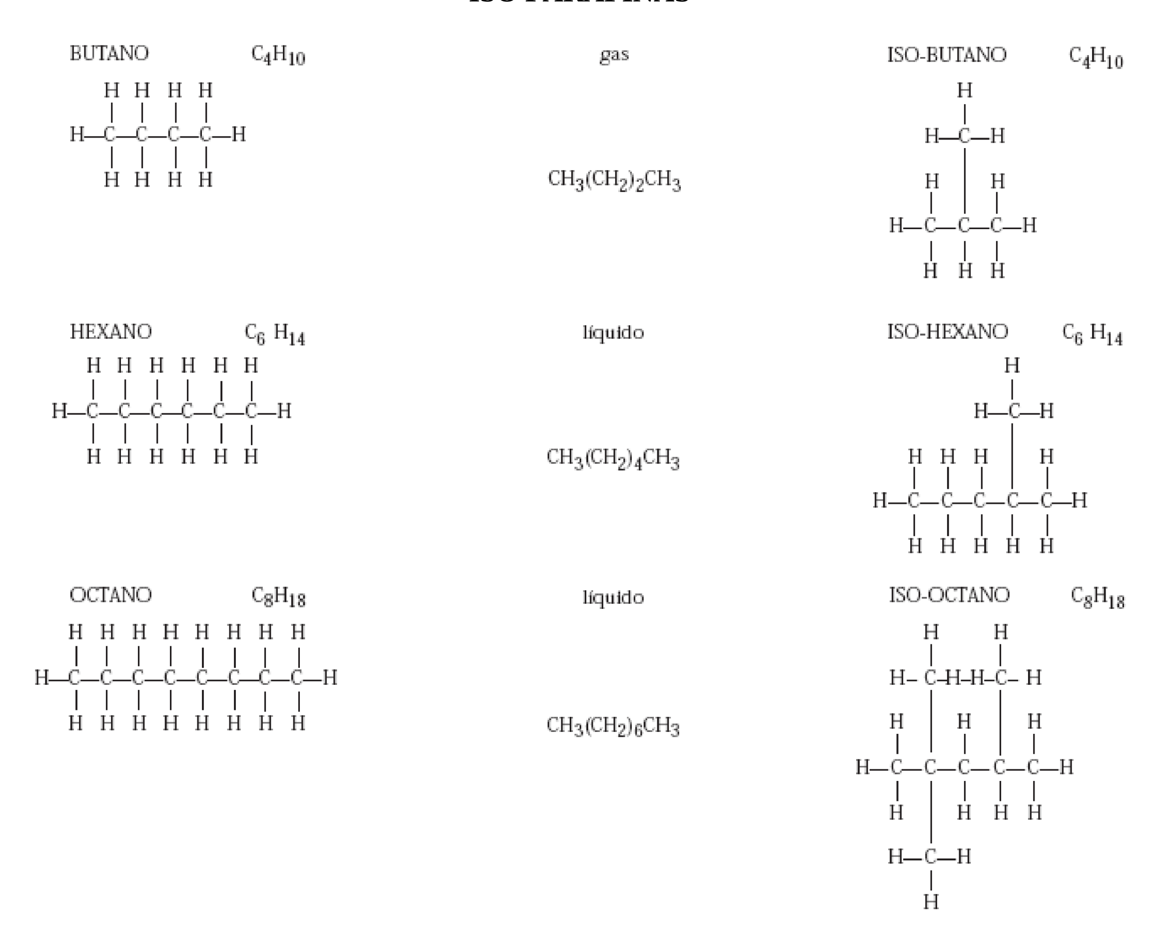
Las olefinas son no saturados o insaturados y por lo que tienen deficiencia de hidrógeno, consecuentemente son muy reactivos y combinan fácilmente con el hidrógeno, oxígeno, cloro y azufre, esto causa que no se deseen altos porcentajes de olefinas en los combustibles, sin embargo son apreciados en la manufactura de varios productos, entre ellos el plástico. La fórmula general es: $\mathbf{C_nH_{2n}}$

Los aromáticos son no saturados, pero actúan como saturados. Son deseables en la gasolina, pues tienen altas propiedades antidetonantes. El nombre aromáticos surge por su olor característico. Algunos se usan en la producción del TNT, colorantes, plásticos, insecticidas, etc. Hoy en día se ha limitado su concentración en los derivados por ser dañinos a la salud, son cancerígenos. La fórmula general es: $\mathbf{C_nH_{2n-6}}$

A continuación se representan las estructuras moleculares y ciertas propiedades de algunos hidrocarburos.

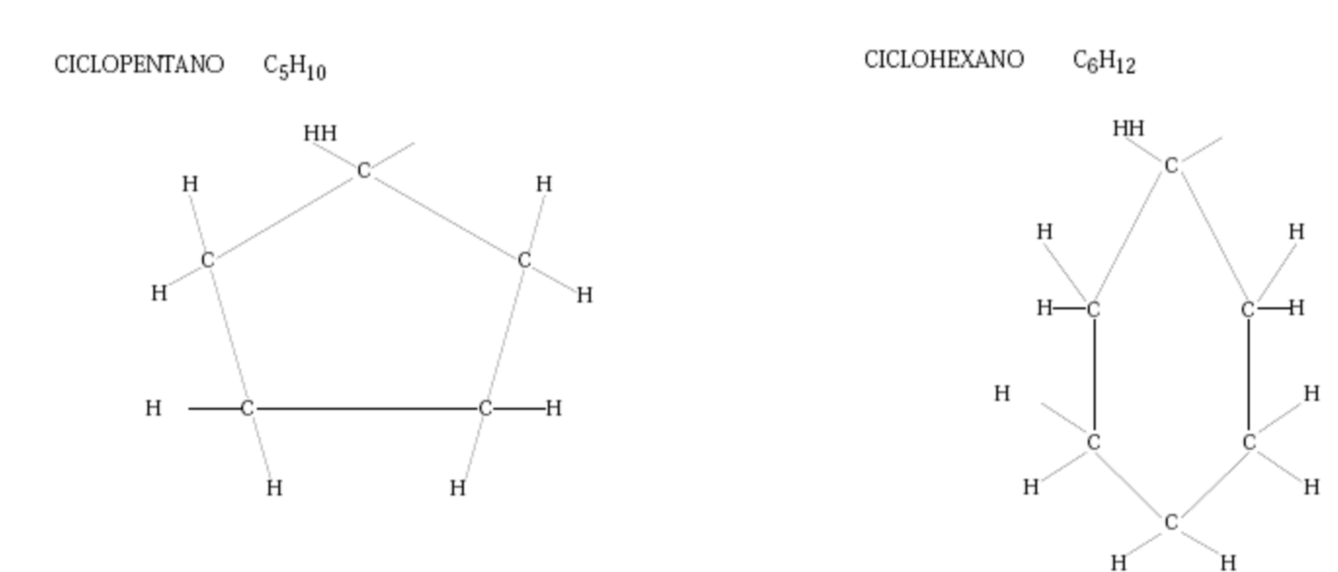
PARAFINAS NORMALES

ISO PARAFINAS



Los isómeros tienen igual masa molecular, ya que tienen el mismo número de átomos de carbono e hidrógeno, pero difieren en diversas propiedades, ya que, como se observa, tienen diferente estructura molecular.

NAFTENOS O CICLOPARAFINAS



A continuación se muestran las fórmulas y puntos de ebullición de algunas cicloparafinas.

Nombre	Fórmula	Punto de ebullición °C
Ciclopropano	$[CH_2]_3$	-34
Ciclobutano	$[CH_2]_4$	-15
Ciclopentano	$[CH_2]_5$	-49
Ciclohexano	$[CH_2]_6$	81
Cicloheptano	$[CH_2]_7$	119

OLEFINAS

La estructura de la olefina más simple se puede representar así:

H–C = C–H
| |
H   H

ETILENO

H   H
C=C
H   H

ETILENO

A continuación se muestran algunos detalles acerca de esta familia de compuestos hidrocarbonados:

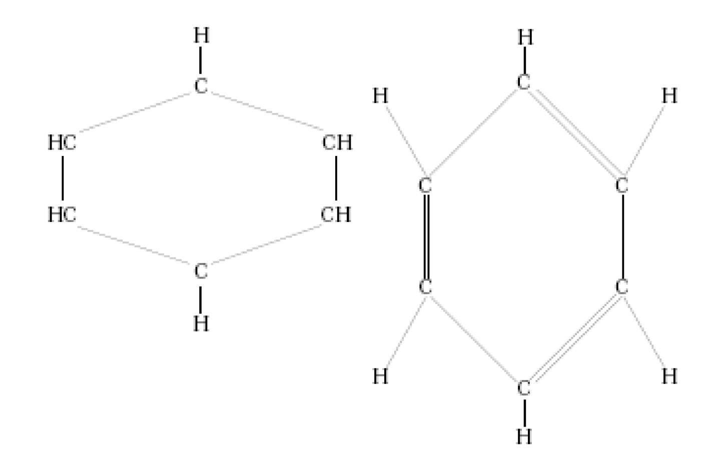
Gas	Líquido	Sólido
Etileno C_2H_4	Amileno C_5H_{10}	Ceroleno $C_{27}H_{54}$
Propileno C_3H_6	Hexileno C_6H_{12}	Moleno $C_{30}H_{60}$
Butileno C_4H_8	Eicosileno $C_{20}H_{40}$	

AROMATICOS

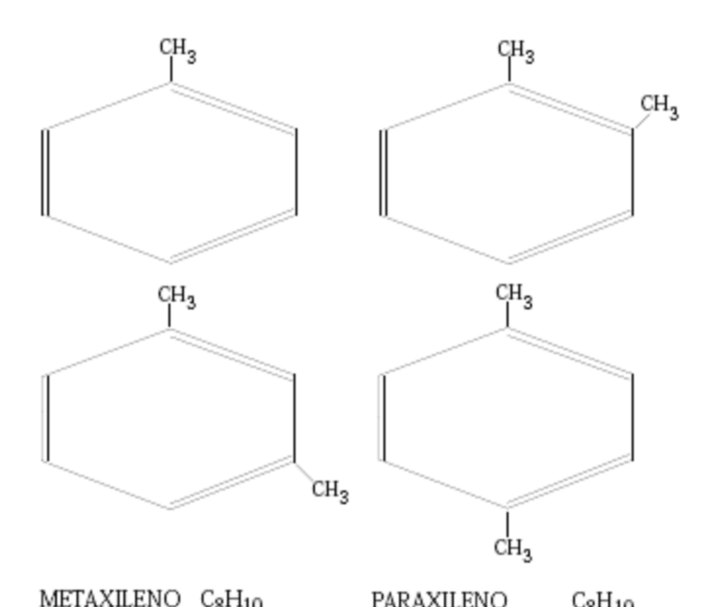
Los aromáticos se encuentran en pequeñas cantidades en casi todos los crudos. El benceno, el tolueno y el xileno (BTX) se pueden extraer en las refinerías para utilizarlos como materia prima de procesos petroquímicos o como solventes.

A continuación se muestran las estructuras moleculares y ciertas propiedades del benceno y algunos de sus isómeros.

BENCENO



TOLUENO C_7H_8 ORTOXILENO C_8H_{10}



METAXILENO C_8H_{10} PARAXILENO C_8H_{10}

Nombre	Fórmula	Punto de ebullición °C
Benceno	C_6H_6	80
Tolueno	C_7H_8	111
Ortoxileno	C_8H_{10}	144
Metaxileno	C_8H_{10}	139
Paraxileno	C_8H_{10}	138

Crudos Cubanos

El principal yacimiento de CUBA (Varadero) se descubrió en la década del 70 del siglo pasado, su mayor auge productivo fue en la del 90. Este yacimiento, de crudo extra pesado, tiene como promedio las siguientes características:

Grados API	8 a 10
Gravedad esp	1,0137 a 999,4
Azufre % peso	7 a 9
Viscosidad cSt	10000 a 25000

En la EPEPC existen otros yacimientos menores (llamados comúnmente satélites o asociados) como son: Varadero Sur, Guásimas, Cantel Serpentina, Cantel Caliza, Camarioca, Majaguillar, Motembo, etc. Muchos de ellos con crudo medio o pesado, aunque ante el crudo de Varadero, mayoritario en el compósito, se le llama habitualmente crudo ligero.

En EPEPO la característica de los crudos de los yacimientos es diferente

Yacimiento	**Grado API**
Boca de Jaruco	11-14
Santa Cruz	18
Tarara	16

En el centro del país la característica de los crudos de los yacimientos de la U E. B MAJAGUA es diferente, éstos se utilizan para fabricar aceites básicos en la refinería de CABAIGUAN

Yacimiento	**Grado API**
Cristales	+ 25
Motembo	+30
Pina	14-20

Especificaciones de calidad del crudo

La entidad EPEPC cuenta con un solo cliente: la Empresa Comercializadora de Combustibles de Matanzas, adonde llega el crudo a través del Oleoducto Magistral de aproximadamente 75 Km. Las características de calidad pactadas son:

Contenido de agua	< 2%
Viscosidad	1 250 a 1 500 cSt
Azufre	< 8%
Gravedad especifica	1,0029 a 0,994
Sales	< 850 ppm

La entidad EPEPO cuenta con dos clientes: la Empresa Comercializadora de Combustibles de Matanzas, adonde llega el crudo a través del Oleoducto Magistral de aproximadamente 15 Km y la refinería “ÑICO LOPEZ”. Las características de calidad pactadas son:

Índice de Calidad	Valor
Contenido de agua	< 1.5%
Viscosidad	1 000 a 1 200 cSt
Azufre	< 5%
Gravedad especifica	0,995 a 0,900
Sales	< 850 ppm

Dada la gran diversidad de petróleo crudo existente es necesario disponer de alguna metodología que permita conocer, a priori, su calidad y características. Con el tiempo se han desarrollado varios criterios de clasificación de los crudos, ninguno de ellos tiene una aplicación universal, estas clasificaciones han sido superadas por la caracterización completa del crudo a través de técnicas normalizadas internacionalmente.

Las normas ASTM se publican anualmente, el “Annual Book of ASTM Standards” en diferentes Secciones y Volúmenes, una de estas Secciones, la 5 corresponde a “Petroleum Products, Lubricants and Fossil Fuels”. Cada una de las Normas viene definida en la forma ASTM D xxxx – yy , en la que xxxx es el número de la norma e yy son los dos dígitos finales del año al que corresponde la versión publicada. Las normas se revisan constantemente, de forma que se adecuen siempre a la mejor técnica operativa y por esa razón es importante incluir el año en su nominación.

Todas las normas se estructuran de forma similar, en primer lugar se ofrece una introducción sobre el objeto y contenido de la norma y posteriormente hay una serie de secciones: Alcance y campo de aplicación, documentación de referencia, terminología, resumen del método, significación y uso de la propiedad medida, Toma de muestra, Aparatos a utilizar, Preparación de los aparatos, Procedimiento, Cálculos y reportes, Precisión y sesgo.

En los datos de precisión se incluyen dos conceptos fundamentales:

Repetibilidad que indica el máximo rango de error permitido entre dos resultados sucesivos para la misma medición y realizados por el mismo técnico y en el mismo laboratorio.

Reproducibilidad, que indica el rango de error máximo permitido entre dos resultados obtenidos, para la misma muestra, entre dos técnicos diferentes en dos laboratorios diferentes.

Caracterización Básica

La calidad de un crudo se especifica a través de una serie mínima de propiedades: su densidad, contenido en azufre y curva de destilación TBP. El conocimiento de estas propiedades permite una diferenciación entre los crudos en términos de ligero o pesado según el valor de API, rendimientos en destilación mediante su curva TBP y el contenido en azufre que permite una primera valoración de sus dificultades de procesamiento.

Densidad

La densidad en ºAPI se define a partir de la densidad relativa o “specific gravity 60/60ºF” mediante la siguiente expresión:

$$^{o}API = \frac{141{,}5}{Sp.Gr\,60/60\,^{o}F} - 131{,}5$$

Físicamente, la densidad API da una idea de la composición del crudo, que será más ligero cuanto mayor es su ºAPI, con mayor proporción de destilados ligeros y por lo tanto más favorable para la obtención de productos destilados de mayor valor añadido como gasolinas y gasóleos mediante un esquema de refino simple, mientras que un crudo con menor ºAPI, más pesado, necesitará de un esquema de refino más complejo que incluya procesos de conversión para obtener los mismos destilados.

Nótese que el valor numérico de la densidad en ºAPI tiene el sentido inverso respecto a la densidad relativa, de esta forma cuanto mayor es el ºAPI de un crudo más ligero será. Los crudos se sitúan entre un ºAPI de 20 y 40

La determinación de la densidad, de la densidad relativa o de la gravedad API se puede realizar fácilmente a través de dos ensayos normalizados por el método de hidrómetro: **ASTM-D 1298,** Standard Practice for Density, Relative Density (Specific Gravity) o API gravity of Crude Petroleum and Liquid Petroleum Porducts by Hydrometer Method, **ASTM D 287,** gravedad API de petróleo crudo y productos derivados del petróleo. Un método instrumental que ha ido ganando en popularidad es el **ASTM D 5002**, densidad y densidad relativa por analizador digital.

Otra norma que utiliza un medidor digital de densidad es el **ASTM D 4052** para líquidos en general.

Azufre

El contenido en azufre de un crudo es un factor importante, ya que se trasladará casi en su totalidad a los productos de refino, que están sometidos a fuertes restricciones de calidad respecto a su contenido. Por lo general son

más abundantes en las fracciones más pesadas. Será necesario eliminarlo de forma adecuada mediante una serie de procesos industriales que encarecen la operación, por esta razón, los crudos de bajo azufre necesitarán unos procesos más suaves y normalmente su valoración en el mercado será superior a los de alto azufre.

El azufre puede presentarse como ácido sulfhídrico, que se encuentra disuelto en el crudo, también puede encontrarse formando parte de compuestos hidrocarbonados como mercaptanos, sulfuros, tiofenos y benzotiofenos polisustituídos. También el azufre puede desprenderse como sulfuro de hidrógeno (H_2S), el cual es altamente tóxico. Estos compuestos de azufre contribuyen a la corrosión de las instalaciones productivas, al envenenamiento de los catalizadores involucrados en los procesos y también al incremento de la contaminación ambiental como resultado de la combustión de los derivados utilizados como combustibles.

El contenido en azufre depende del origen y antigüedad del crudo, los hay con un contenido muy bajo, con valores del orden del 0,1 % en peso hasta valores superiores al 6% en peso. Ambos extremos son excepciones y normalmente se encuentra en el intervalo entre el 0,2 y el 4 % en peso.

La determinación del Contenido de Azufre se realiza mediante el ensayo normalizado **ASTM-D 4294** método instrumental, azufre en productos de petróleo por fluorescencia espectroscopia por energía dispersiva de rayos X, que tiene mejor repetibilidad que el **ASTM D 1552**, método a alta temperatura el cual fue ampliamente usado para la determinación del azufre total.

Curva de destilación TBP

Al ser un crudo una mezcla de hidrocarburos, de diferentes puntos de ebullición, la manera más simple de procesamiento será su separación por destilación en cortes o fracciones de diferente intervalo de ebullición y de diferente aplicación. El conocimiento previo de los rendimientos que se obtendrán, mediante una destilación en condiciones atmosféricas y a vacío, permitirá diferenciar entre sí a los crudos.

La cantidad de cortes o fracciones que se utilicen pueden variar desde 4 hasta incluso 24, según las necesidades de las refinerías, pero las siguientes 8 fracciones proveen de una adecuada base para la evaluación de un crudo.

C_2 - C_5	Gas	191 - 277 ºC	Kerosina
C_5 - 79 ºC	Nafta ligera	277 - 343 ºC	Gas oil
79 - 121 ºC	Nafta media	343 – 566	Fuel oil
121 - 191 ºC	Nafta pesada	566 ºC+	Residuo

A nivel de laboratorio se determina la denominada curva TBP (True Boiling Point) y representa el volumen de líquido recogido en función de la temperatura de destilación en una columna estándar predefinida, a presión atmosférica hasta unos 350 - 370ºC, temperatura en la que en las condiciones descritas puede empezar a aparecer el craqueo térmico de las moléculas más pesadas. El **ASTM D2892**, destilación de petróleo crudo (15 platos teóricos), plantea la utilización de una columna de fraccionamiento de 14 a 18 platos teóricos y operada con una relación de reflujo de 5:1. Posteriormente se continua la destilación a vacío (presión reducida) hasta 550 – 580 ºC que es la máxima temperatura a la que se puede destilar sin que se produzca descomposición térmica del producto en estas condiciones. Las condiciones de determinación experimental de la curva, (predeterminadas y de acuerdo con los estándares necesarios para garantizar la reproducibilidad y repetibilidad de los datos) intentan realizar un fraccionamiento perfecto, mediante el uso de rellenos de alta eficiencia que hacen que el número de platos teóricos sea muy alto, entre 15 a 100 y altas relaciones de reflujo (5:1 e incluso superior). Diferente a los cortes reales de una columna industrial, los cortes obtenidos en una curva TBP no presentan solapamiento (overlap) entre fracciones contiguas.

En la práctica la destilación puede llevarse a cabo en columnas discontinuas en las que una muestra relativamente grande de crudo, 50 a 100 litros, se somete a destilación a presión atmosférica, según la norma **ASTM D 86**. El producto condensado se recoge en recipientes de un determinado volumen, variable según el número de puntos deseado, y se van anotando los volúmenes recogidos a la temperatura de condensación en el tope de la columna, la temperatura de condensación irá aumentando a medida que van destilando los hidrocarburos más pesados. A medida que aumenta la temperatura puede ocurrir que se produzca la descomposición térmica del crudo remanente, por esta razón se interrumpe la destilación atmosférica alrededor de los 375-380 ºC.

El residuo atmosférico se destila en una columna diferente capaz de trabajar a vacío, entre 1 y 50 mm de Hg, con lo que se alarga la destilación que sin superar la temperatura del vapor los 400 ºC, es posible llegar a temperaturas equivalentes a presión atmosférica entre 560 y 580 ºC sin que ocurra craqueo. La norma **ASTM D 1160** detalla el método empleado. En la destilación a vacío siempre queda un residuo: el producto que no ha destilado a las temperaturas antes indicadas y que constituye el denominado residuo de vacío. La propia norma **ASTM D 1160** proporciona las tablas necesarias para el paso de las temperaturas de destilación a determinadas condiciones de vacío a las equivalentes a presión atmosférica.

Al trabajar a vacío, los datos de una curva **ASTM D 1160** son bastante aproximados a los de una curva TBP. Utilizando unos sistemas de cálculo adecuado se integran las dos curvas obtenidas, la atmosférica y la de vacío, en una sola curva TBP.

En la Tabla 1.4 puede verse la densidad, azufre y curva TBP de tres crudos: Arabia Ligero, Maya y Brent

Tabla 1.4

CRUDOS. CURVAS TBP

CRUDO	MAYA	BRENT	ARABIA LIGERO
Densidad, ºAPI	21.44	38.49	33.19
Azufre. % peso	3.17	0.42	1..91
Curva TBP, %Vol a			
15 ºC	1,24	2,79	1,55
65	3,94	7,94	5,52
77	4,62	10,51	7,45
90	5,47	12,99	8,72
105	7,49	17,82	11,67
130	10,44	23,62	15,99
145	12,29	27,19	18,69
160	14,18	30,49	21,47
175	16,31	33,49	25,07
190	19,44	36,04	27,37
205	21,49	39,09	30,99
216	22,90	41,07	33,14
240	26,11	43,37	36,57
260	28,96	45,19	37,38
280	31,80	48,97	40,87
299	34,49	52,61	44,43
315	36,20	56,15	45,52
325	37,37	61,61	52,22
335	38,79	63,03	53,22
355	41,75	65,75	57,52
370	43,72	68,52	59,68
398	46,96	71,05	62,27
427	50,24	75,91	67,73
440	51,78	77,49	69,77
460	54,14	79,80	72,63
480	56,56	81,98	75,13
500	59,04	84,10	77,58
515	60,92	85,62	79,14
538	63,86	87,85	81,54
565		90,34	84,36

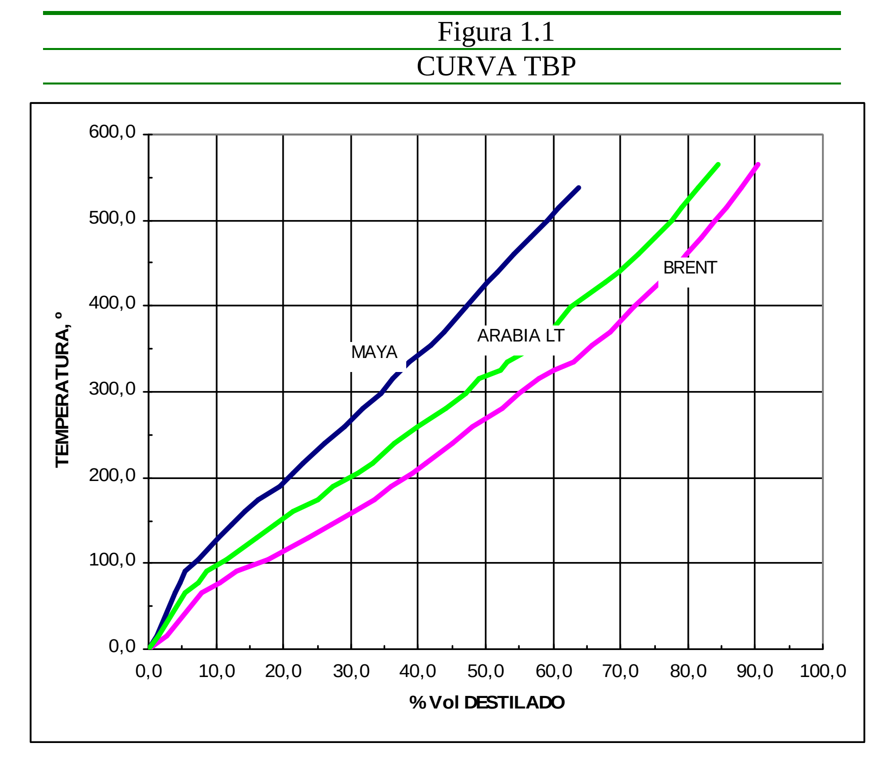
En la Figura 1.1 se representan las curvas TBP de los mismos crudos, la forma de cada una difiere en función de la menor o mayor proporción de destilados existente en cada crudo. Así podremos observar que a 370 ºC ha destilado ya el 68,5 % en volumen de crudo Brent, el 59,7 de Crudo Arabia Ligero y solamente el 43,7% de crudo Maya.

En 1992 se publicó un nuevo estándar, el **ASTM D 5236,** para la destilación de mezclas pesadas de hidrocarburos, Vacuum Potstill Method, cuyo uso ha crecido como método de destilación de crudo al vacío.

La curva de destilación por la norma **ASTM D 86** es un método muy simple y se utiliza también para determinar la curva de destilación de las fracciones y productos procedentes del crudo. Sólo es posible trabajar en condiciones atmosféricas y por lo tanto no es útil cuando el crudo contiene muchos gases y en ningún caso pueden obtenerse datos de destilación más allá de los 360/370 ºC.

Figura 1.1

CURVA TBP



De la misma manera que un hidrocarburo puro tiene un punto de ebullición determinado, para el caso de los crudos y fracciones de petróleo, conocidas las curvas TBP o la **ASTM D 86** se puede definir un punto de ebullición medio, bien sea en peso, el: WABP (Weight average boiling point), en volumen, el VABP, o molar el MABP, estos parámetros y otras características, como densidad, masa molecular, viscosidad cinemática, etc, están relacionados entre sí mediante una serie de correlaciones gráficas o numéricas a partir de las cuales puede calcularse cualquiera de ellas de los crudos y de sus fracciones.

Existe una relación entre la temperatura de ebullición de un componente puro, su densidad y su relación H/C, esta relación viene expresada por la ecuación:

$$K = \frac{\left(Temp.Ebullición(^{\circ}R)\right)^{1/3}}{Densidad\,60/60^{\circ}F}$$

El valor de K es específico para cada familia de hidrocarburos:

Tabla 1.5

Valores K

K	TIPO DE HIDROCARBURO
13	Parafinas e Isoparafinas
12	Mixtos de cadena equivalente
11	Naftenos o aromáticos ligeramente sustituidos
10	Aromáticos puros

Factor de correlación o K_{UOP}

En un crudo o una fracción de petróleo, conformada por una mezcla de hidrocarburos, hay que utilizar un concepto equivalente a la temperatura de ebullición de un compuesto puro. Se utiliza para ello el MEABP. y este factor se conoce como K_{uop} cuya expresión es:

$$K_{UOP} = \frac{(MEABP)^{1/3}}{Densidad\ 60/60\ °F}$$

El valor de MEABP se obtiene a partir del VABP y de la pendiente de la curva de destilación TBP en ºF.

Partiendo de mezclas de composición conocida se han desarrollado correlaciones que permiten calcular diferentes características de fracciones de petróleo, por ejemplo viscosidades a partir del $K_{\mathbf{uop}}$ y la densidad, punto de anilina, relación C/H, etc.

1.2 - CLASIFICACIÓN DE LOS CRUDOS

Todas las clasificaciones pretenden distinguir la **naturaleza de los crudos** en función de sus contenidos relativos en hidrocarburos parafínicos, nafténicos y aromáticos, incluso mixtos. Ante la complejidad de su composición y la diversidad de los crudos no hay ningún tipo de clasificación que se pueda considerar como definitiva.

Ejercicio # 1 Clasifique los siguientes crudos según su base:

Contenido	Crudo A	Crudo B	Crudo C
Parafina (% en peso)	40	20	32
Nafteno (% en peso)	32	55	33
Aromático (% en peso)	28	25	35
Clasificación			

Este tipo de clasificación según su base no permite dar una idea de la valoración económica de un crudo y por lo tanto su utilización práctica es muy limitada, además también hay crudos de base mixta.

La clasificación de los crudos según el factor K se considera:

Base parafínica: $K > 12.2$
Intermedio $12.2 \geq K \geq 11.45$
Base nafténica $10.5 \leq K < 11.5$
Base aromática $K < 10.5$

La clasificación según la densidad se considera:

> 30 ºAPI ------------ Petróleo ligero
20 - 30 ºAPI ------------ Petróleo medios
10 - 20 ºAPI ------------ Petróleo pesados
< 10 ºAPI ------------ Petróleo extrapesados

Ejercicio # 2

1-Responda con verdadero o falso:

___ El crudo es una combinación simple de dos elementos de la naturaleza: Carbono e Hidrógeno.

___ Según su naturaleza el crudo se clasifica en: Nafténico, Parafínico,
Asfáltico ó Mixto.

___ Un petróleo que tiene de 10-20 ºAPI es ligero.

2-De los yacimientos de petróleo diga:

¿Cual de los yacimientos de CUBA tiene el petróleo más ligero?

¿Para que se utilizan los crudos de la UEB de Majagua?

3-Responda verdadero o falso:

_____ El crudo proveniente del Yacimiento Varadero tiene mayor ºAPI que el procedente del Yacimiento Santa Cruz.
_____ El crudo proveniente de los Yacimientos Cristales y Pina tienen menor ºAPI que el procedente del Yacimiento Varadero.

_____ El Yacimiento Boca de Jaruco pertenece a la EPEPO.

_____ El Yacimiento Pina de crudo ligero pertenece a la EPEP Centro.

_____ El % de azufre de los yacimientos que corresponden a la EPEP Centro es mayor que los yacimientos de la EPEPO.

_____ Las especificaciones de calidad requeridas por la ECC Matanzas son diferentes para la EPEPO y para EPEP Centro

Ejercicio # 3

Una refinería dispone de una columna de destilación atmosférica que permite la extracción de los siguientes cortes:

LPG
C5 – 77 ºC
77 – 160 ºC
160 – 216 ºC
216 – 360 ºC
360 – 370 ºC
370ºC^{+}

Determine el % de recobrado de los cortes para el crudo Arabia Ligero, partiendo de la tabla 1.4 o de las curvas de la figura 1.1.
Determine la producción esperada de una fracción 216-360 si el inyecto a la columna es de 50 000 B/d.

Ejercicio # 4

Determine la producción esperada de la fracción 160-216 de los crudos Maya y Brent, basandose en la tabla 1.4 o figura 1.1.
Compare los resultados obtenidos e indique si se corresponden con la caracterización de la densidad ºAPI para esos crudos de la tabla 1.4.

La utilización de la **cromatografía gaseosa** ha permitido obtener una **destilación simulada** del crudo con la que se realiza un buen estimado de sus rendimientos, lo que se ha extendido grandemente, pues permite estimar la distribución en rangos de ebullición del crudo con un ahorro enorme de tiempo y reactivos, ya que necesita muestras de pequeño volumen. La norma es la **ASTM D 5307.** Existen otras normas para la destilación simulada por CG en dependencia del tipo de muestra (derivado).

1.3 .-.CARACTERIZACIÓN DE LOS CRUDOS.

EN FUNCIÓN DE SUS CONDICIONES DE TRANSPORTE, ALMACENAMIENTO Y TRASIEGO

El crudo debe transportarse desde su lugar de producción hasta una refinería para su procesamiento donde deberá almacenarse, ello implica una manipulación física del mismo: carga en buque tanque o petrolero, bombeo por oleoducto, descarga desde el barco a tanque de almacenamiento, trasiegos entre tanques, etc., es importante conocer las características del crudo que deben tenerse en cuenta en esta manipulación, se deberá conocer, además de su densidad, sus características de fluidez y comportamiento en frío para prever su bombeabilidad y manipulación, su volatilidad en términos de presión de vapor y su inflamabilidad son requisitos necesarios, para asegurar también su manipulación y almacenamiento en condiciones seguras tanto desde el punto de vista de explosión e incendio como de intoxicación, en este último aspecto su contenido en ácido sulfhídrico disuelto será un dato importante.

Viscosidad

Se determina normalmente la viscosidad cinemática, que puede describirse como una medida de la resistencia de un líquido a su flujo y se mide como el tiempo que un líquido tarda en descender en condiciones de gravedad a través de una restricción calibrada (capilar de cristal). Se realiza mediante el ensayo normalizado **ASTM-D 445,** Test for Determinación of Kinematic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids, (líquidos transparentes y opacos).La viscosidad es función de la temperatura, de forma que a mayor temperatura del fluido menor es su viscosidad. La determinación se realiza con un elemento denominado viscosímetro y a dos temperaturas distintas, ya que existen correlaciones gráficas viscosidad-temperatura, en el **ASTM D 341**, que permite conocer la viscosidad de un líquido a una temperatura cualquiera a partir de los datos de dos temperaturas diferentes, normalmente a 38ºC (100ºF) y 99ºC (210ºF).

Los datos de viscosidad suelen darse en centistokes, aunque en ocasiones puede encontrarse este dato en Segundos Saybolt Universal o en Segundo Saybolt Furol. Se utilizan tablas para la conversión de viscosidades cinemáticas a Saybolt las que aparecen en la norma **ASTM D 2161**.

Punto de Congelación o de Vertido (pour point)

El punto de congelación de un crudo es una indicación de la mínima temperatura a la que un crudo puede ser trasegado con una bomba o almacenado en estado líquido. En condiciones de bajas temperaturas, pueden precipitar los hidrocarburos parafínicos de bajo punto de congelación. Para determinados crudos, altamente parafínicos, esta temperatura puede ser superior a la ambiental en determinadas latitudes y épocas del año, en cuyo caso hay que prever cuando se procede a su transporte o almacenamiento el adecuado calentamiento con serpentines o trazadoras con vapor u otros sistemas y el necesario aislamiento de líneas y tanques para evitar pérdidas de calor. Los crudos con un alto contenido de aromáticos tienen más bajo punto de congelación.

La determinación del punto de congelación se realiza mediante el ensayo normalizado **ASTM D 5853**, en el cual se calienta una muestra de crudo y se mide su flujo, a intervalos de 3 ºC, mientras se enfría según se establece en el estándar.

Tabla 1.6

CARACTERÍSTICAS DE CRUDOS

	Densidad (S.G.)	Azufre % peso	Visc a 40ºC, cSt	Pour Point, ºC
ARABIA LIGHT	0,8592	1,91	6	-27
AMNA	0,8007	0,18	9	18
FORCADOS	0,8772	0,18	7	-12
MAYA	0,9252	3,17	73	-36
CONDENSADO	0,7224	0,00	1	<-45

Punto de Inflamación

El punto de inflamación de un líquido combustible es la temperatura a la cual debe calentarse para producir una mezcla inflamable del vapor procedente del líquido calentado y aire, situada en la superficie y expuesta a una llama abierta. El punto de inflamación de un crudo será menor cuanto mayor contenido en hidrocarburos gaseosos y volátiles contenga.

La determinación del Punto de Inflamación se realiza mediante el ensayo normalizado **ASTM-D 93,** Test Flash Point by Pensky-Martens Closed Tester, o ensayo equivalente en otras normas nacionales o internacionales.

Sulfhídrico

El ácido sulfhídrico al pasar a la fase vapor es un gas venenoso que puede ser causa de graves accidentes durante la manipulación del crudo, por la formación de atmósferas irrespirables y con consecuencias fatales

La determinación del Contenido en Sulfhídrico no está normalizada y su análisis se realiza mediante técnicas analíticas adecuadas.

Ejercicio # 5

Utilizando los datos de la tabla 1.10 ¿cuál de los crudos debe tener un contenido mayor de hidrocarburos parafínicos y por qué?

EN FUNCIÓN DE SUS CONDICIONES DE PROCESAMIENTO

Hay una serie de características que ofrecen una primera evaluación de las condiciones de procesamiento de un crudo, tanto en su fraccionamiento primario como en otros procesos de refino posteriores que es necesario conocer: Contenido en Sales, Agua y Sedimentos, Corrosividad y Contenido en Metales.

Contenido en Sales

El contenido en sales inorgánicas, normalmente cloruros sódico y potásico, de los crudos es inherente a su propio proceso de formación y se encuentran disueltas en el agua que le acompaña en los yacimientos. Su presencia es perniciosa, incluso en pequeñas dosis, por dos motivos principales, en primer lugar por su acumulación en los equipos de los procesos, tales como columnas, hornos, intercambiadores, con el consiguiente ensuciamiento y obstrucción y en segundo lugar porque al descomponerse dan lugar a los respectivos aniones ácidos, con su consecuente efecto corrosivo, en el lugar donde se depositen e hidrolicen las sales.

El primer proceso a que se somete un crudo en una refinería es el de desalado para evitar los problemas indicados anteriormente.

El contenido en sales de un mismo crudo puede variar en el tiempo, dependiendo de las condiciones de extracción y tratamiento a que es sometido en el yacimiento, por lo tanto su determinación es siempre necesaria antes de su procesamiento.

La determinación de las sales se realiza mediante procedimientos potenciométricos y de acuerdo con la norma **ASTM D 3230,** Test for Salt in Crude Oil, Método Electrométrico, basado en la conductividad de una solución de crudo en un solvente polar comparada con la de patrones de soluciones de sales en el mismo solvente.

Agua y Sedimentos

La presencia de agua y sedimentos en el crudo se debe a la propia localización del crudo, en yacimientos en los que se impregna con determinadas estructuras sedimentarias y se mezcla con aguas salinas. Además puede producirse un aporte adicional como consecuencia de toda la manipulación del crudo en el proceso de extracción, carga y trasporte del mismo.

Los sedimentos, generalmente inorgánicos, pueden ser arenas, arcillas, rocas etc. El agua suele encontrase libre o en emulsión (pequeñas gotas dispersas entre las moléculas hidrocarbonadas), en el agua se encuentran disueltas las sales.

La presencia de agua, además de causar problemas de corrosión, puede provocar sobre vaporizaciones con modificaciones puntuales de la presión en determinados equipos y que pueden provocar la rotura de los mismos.

Desde el punto de vista económico, por ejemplo en el caso de compra de crudo, el agua y los sedimentos, al no ser hidrocarburos, deben reducirse del volumen de crudo realmente comprado/vendido.

La determinación del contenido en agua y sedimentos se realiza mediante el ensayo normalizado **ASTM-D 96** o **ASTM D 4007**, Test for water and sediments in Crude Oils.

El **ASTM D 473** se aplica a crudos y fuel oil y es un método por extracción con tolueno y es más exacto.

El **ASTM D 4006** de agua por destilación en crudo se utiliza como criterio de venta por las EPEP. También se puede utilizar el Karl Fisher, **ASTM D 4920**, agua por destilación en crudo por titración columbométrica.

Acidez y Corrosión

La presencia de ácidos orgánicos, nafténicos que, a diferencia de los derivados de las sales inorgánicas que se hayan disuelto en el agua presente en el crudo, forman parte de la propia mezcla hidrocarbonada, puede dar lugar a importantes problemas de corrosión en tubos y equipos a determinadas temperaturas y otras condiciones de operación a los que se someten las fracciones destiladas procedentes del crudo.

Es difícil predecir el grado y tipo de corrosión que se puede ocasionar, un índice para su valoración es el denominado número de ácido, que mide la cantidad de base, en forma de KOH expresada en mg, necesaria para neutralizar un gramo de muestra de crudo.

El número de ácido es únicamente una indicación, pero la experiencia muestra que la mezcla de crudos de carácter nafténico, corrosivos, puede producir sinergias que potencian o no este carácter, todo ello como consecuencia de los diferentes tipos de ácidos orgánicos presentes en cada crudo. Cantidades superiores a los 0,2 mg KOH/g indican una posibilidad cierta de corrosión si los materiales que se están utilizando no son los adecuados

La determinación de la acidez se realiza mediante el ensayo normalizado **ASTM-D 664,** Número ácido en productos del Petróleo por titración potenciométrica, o ensayo equivalente en otras normas nacionales o internacionales.

Metales

La presencia de metales en los residuos del crudo de petróleo tiene también especial importancia. Los metales pesados forman parte de estructuras orgánicas complejas que se concentran en los residuos de destilación atmosférica o de vacío. Su presencia también es posible en fracciones pesadas de destilación a vacío como consecuencia de un pobre fraccionamiento que conlleva un arrastre de fracciones pesadas en destilados más ligeros. Este tipo de metales pesados están formados principalmente por Níquel, Vanadio, y Hierro, pudiéndose encontrar también Sodio.

Otros metales como Arsénico y Mercurio se encuentran en fracciones destiladas ligeras.

Alrededor de 30 trazas de metales diferentes se ha encontrado en los crudos y con el crecimiento de los métodos analíticos es probable que otros sean detectados.

Los compuestos de vanadio pueden causar daño en los tubos y refractarios de los hornos, los compuestos de sodio, así como algunos compuestos organometálicos volátiles pueden contaminar fracciones de destilados y provocar reducción en su estabilidad o mal funcionamiento de los equipos que los utilizan como combustible.

La presencia de los metales pesados tiene un doble significado, en primer lugar si se concentran en combustibles residuales tipo fuel oil darán lugar a cenizas corrosivas en su proceso de combustión y en este sentido está limitada su presencia en los mismos. Por otra parte, tanto los metales pesados como los ligeros pueden ser venenos para los catalizadores que se utilizan en los diferentes procesos de conversión.

La determinación de los metales se realiza mediante técnicas específicas de análisis elemental. Las utilizadas frecuentemente son:

Espectrometría de absorción atómica (AAS).

Emisión por plasma inducido (ICP).

Contenido de Cenizas

Se incinera una muestra contenida en una vasija adecuada con un mechero hasta que sólo quede carbón y cenizas. El residuo de carbón se reduce a cenizas en un horno mufla a 775 ºC, se enfría y se pesa, constituyendo este

valor el contenido de cenizas del crudo, que puede ser el resultado de componentes metálicos solubles en agua o sólidos extraños tales como suciedad y polvo.

En la tabla 1.7 se muestran algunos datos de acidez y metales en crudos.

Tabla 1.7			
CARACTERÍSTICAS DE CRUDO			
	Corrosión mgKOH/g	Vanadio ppm	Níquel ppm
ARABIA LIGHT		16	4
AMNA		1	5
FORCADOS	0,514	1	3
MAYA	0,263	405	50
BONNY MEDIO	0,485	1	4
ALBA	1,6	47	
GRYPHON	4,5	10	

Nitrógeno.

Los niveles superiores a 0,5 % de este elemento causan problemas, la basicidad de los compuestos nitrogenados envenena los catalizadores. El nitrógeno es difícil de eliminar por hidrogenación, su concentración determina la severidad y el costo del proceso. Su medición se realiza por técnicas de combustión.

Residuo de carbón

Esta determinación provee alguna indicación relativa sobre la tendencia de formar coke. Es la cantidad de residuo que queda después de la evaporación y pirolisis. Se realiza según las normas: **ASTM D 189,** carbón Conradson, **ASTM D 524,** carbón Ramsbottom y **ASTM D 4530,** micro método.

Ejercicio # 6

Utilizando los datos de la tabla 1.7 responda:

¿cuál o cuáles de los crudos serían más adecuados para utilizar en una refinería con procesos de conversión y por qué?

¿cuál o cuáles de los crudos serían menos adecuados para utilizar en una refinería con procesos de conversión y por qué?

MEZCLA DE PRODUCTOS

MEZCLAS DE CRUDOS

Normalmente los crudos no se utilizan puros, la optimización de la producción o la propia logística exige su mezcla previa antes de su procesamiento.
Las reglas de mezcla son las que determinan las características de un crudo mezcla.

LEYES DE MEZCLA

El resultado de la mezcla de varios componentes viene dada por el sistema de ecuaciones siguientes:

$$C_1p_1 + C_2p_2 + ... + C_np_n = Cp$$
$$C_1 + C_2 + ...+ C_n = C$$

Siendo C_i la fracción en masa (o volumen) de cada uno de los componentes de la mezcla y p_i la propiedad considerada de cada componente.

Estas ecuaciones son funciones lineales y por lo tanto las propiedades deben permitir su adición lineal. Cuando esto no ocurre así deben utilizarse funciones no lineales o bien utilizar determinados índices de mezcla representativos de la propiedad a calcular que permitan ser adicionados linealmente.

Los índices de mezcla son expresiones empíricas calculadas a partir del tratamiento de cientos de datos y que pueden no ser únicos para una misma propiedad dependiendo de los autores o laboratorios que los hayan desarrollado. Al mismo tiempo la precisión de los resultados obtenidos en su aplicación puede depender del tipo de componentes de mezcla. En ocasiones se dan distintos índices en función del tipo de componentes de la mezcla. En cualquier caso es necesario utilizar índices homogéneos para cada uno de los componentes.

Son aditivas en peso o en volumen todas aquellas características medidas en unidades de masa o de volumen como densidad, azufre, contenido en metales, composición hidrocarbonada (aromáticos, olefinas, naftenos, parafinas), curva TBP, etc.

Otras propiedades como viscosidad, características de frío (punto de niebla, cristalización, congelación, etc), índices de octano y cetano, presión de vapor, punto de Inflamación, etc necesitan ser transformadas en índices de mezcla lineales para el cálculo de su mezcla.

Las curvas de destilación ASTM D 86 no son aditivas linealmente, pero sí las curvas TBP, por lo tanto para calcular la curva ASTM de una mezcla a partir de la curva ASTM D 86 de cada componente hay que transformar en primer lugar a TBP cada uno de ellos, adicionar linealmente el porcentaje destilado a varias temperaturas de la curva (Normalmente es suficiente con cinco puntos) y posteriormente pasar la curva TBP resultante a ASTM.
Para el paso de curvas ASTM a TBP, existen correlaciones y ábacos en el API.

Ejercicio # 7

Determinar las características, ºAPI y Azufre, de una mezcla 25/75 de crudos Arabia Ligero y Amna.

	CRUDO	
	Arabia Ligero	Amna
Gravedad específica@15,6ºC	0,8592	0,8407
Azufre, % peso	1,91	0,18

RESOLUCIÓN:

1.- Cálculo ºAPI del crudo mezcla

API de los crudos:

Arabia Light : 0,8592 equivale a 33,19ºAPI
Amna: 0,8007 equivale a 36,81ºAPI

0,25*33,19 + 0,75*36,81 = 35,90

2.- Cálculo del Azufre del crudo Mezcla

0,25*1,91 + 0,75*0,18 = 0,61

La mezcla 25/75 tendrá una densidad de 36.81ºAPI y un contenido del azufre de 0,61 % en peso.

Como se observa no fue necesario utilizar la segunda de las ecuaciones planteadas en el método de cálculo para obtener ninguna de las propiedades, ya que solamente se tiene una incógnita, la propiedad en sí.

Un procedimiento inverso, utilizando las mismas ecuaciones, se realiza cuando se desea obtener un valor específico de una propiedad y se dispone de dos o más crudos con diferentes características, para determinar cuanto hay que mezclar de cada uno. En este caso es necesario utilizar las dos ecuaciones de cálculo, pues hay dos incógnitas.

Ejercicio # 8

Determine la proporción de crudo Arabia Light y Amna que se debe mezclar para obtener un 0.5 % peso de azufre en la mezcla resultante.

Este mismo procedimiento se realiza con los derivados o cortes disponibles de diferentes procesos en una refinería con el objetivo de alcanzar la especificación del producto de venta, por ejemplo gasolina y diesel, para obtener el contenido de azufre o de aromáticos según las restricciones de mercado.
El procedimiento matemático al mezclar más de dos sustancias se complica y no es objetivo de este curso.

LOS PRODUCTOS DE REFINO O DERIVADOS DEL PETRÓLEO CRUDO

2.- LOS DERIVADOS DEL PETRÓLEO

El petróleo crudo no tiene aplicaciones prácticas tal y como se obtiene de sus yacimientos, sin embargo, sometido a las operaciones básicas de la industria de refinación, da lugar a un conjunto de productos de uso energético directo, otros con diferentes aplicaciones y también otros que son materia prima de la industria de síntesis orgánica y petroquímica.

De forma genérica pueden listarse los siguientes:

Gases licuados (LPG): Propano más Butano.
Gasolinas automotor y aviación.
Combustibles o querosenos de aviación.
Gasóleos automor.
Gasóleos para otros motores diesel (tractores, locomotoras, BB/TT, etc.)
Gasóleos de calefacción o heating oil.
Fueloil bunker para buques.
Fueloil para hornos, calderas industriales, calefacción, centrales térmicas, grupos electrógenos.
Disolventes.
Aceites lubricantes.
Betunes para la fabricación de asfaltos.
Coque combustible y para fabricación de electrodos.
Productos derivados y especialidades (Azufre, Extractos aromáticos, parafinas, etc.).

Además de los productos de utilización energética, una refinería produce otros no terminados o para materia prima de la Petroquímica como el propio LPG y las Naftas de destilación directa.

El rendimiento que de cada producto se obtiene en una refinería dependerá del crudo procesado y el sistema de procesos utilizados (esquema de refinación). La actividad de una refinería estará dirigida por el abastecimiento de su mercado cautivo y contratos y el aprovechamiento de las oportunidades de negocio que le permita el mercado externo.

2.1.- COMBUSTIBLES.

Son productos derivados directamente o indirectamente de la refinación del petróleo crudo. Se utilizan como combustibles en motores de combustión interna, de explosión y turbinas, bien móviles (automóviles, otros vehículos no automóviles, aviación y buques) o en estado estacionario (Centrales termo eléctricas, grupos electrógenos, calderas, etc).

Su formulación es el resultado de un compromiso técnico / económico entre la industria de la refinación, la del motor, la de la energía y su implicación medio ambiental, cada vez más restrictivo.

Especificaciones

Un producto, en el mercado, debe poder dársele el uso para el que ha sido concebido; en el caso de un combustible debe garantizase al usuario tres aspectos:

Que su utilización en el motor adecuado proporcionará el rendimiento energético estimado.
Que las condiciones de su utilización satisfarán otras prestaciones exigibles al motor
Que los niveles de contaminación producidos en su combustión estarán de acuerdo con la calidad medioambiental exigida.

Para garantizar estos aspectos, todos los combustibles deben cumplir una especificación basada en una serie de características físicas y químicas de los productos con unos valores máximos o mínimos medidos a través de la aplicación de unos métodos o normas analíticas determinadas.

Según el ámbito de aplicación existen diferentes tipos de especificaciones: Supranacionales como por ejemplo las Directivas de la Comunidad Europea; las Nacionales, las Sindicadas entre varias empresas que operan en una determinada área geográfica, o propias, emitidas por una empresa u organismo.

Las especificaciones entre varios ámbitos, Europeas, Nacionales, particulares, etc. presentan un orden jerárquico en el sentido que ninguna de ellas puede contener limitaciones menos restrictivas que las emitidas por un organismo superior rector de la actividad o con facultades asignadas al respecto, pero sí pueden ser más restrictivas, lo que dependerá de situaciones específicas en ese entorno, por ejemplo áreas protegidas.

Tabla 2.1

ESPECIFICACIONES EUROPEAS EN 98/70/C AÑO 2005 GASOLINAS

Parámetro	Unidad	Limites	
		Mínimo	Máximo
Número de Octano Research		95	–
Número de Octano Motor		85	–
Presión de Vapor, verano	kPa	–	60,0
Destilación:			–
- % evaporado a 100 °C	% vol	46,0	
- % evaporado a 150 °C	% vol	75,0	–
Análisis Hidrocarbonado:			
– olefinas	% vol	–	18,0
– aromáticos	% vol	–	35,0
– benceno	% vol	–	1,0
Contenido en Oxígeno	% peso	–	2,7
Oxigenados			
– Metanol (Debe contener agentes estabilizadores)	% vol	–	3
– Etanol (Pueden ser necesarios agentes estabilizadores)	% vol	–	5
– Iso-propil alcohol	% vol	–	10
– Terc-butil alcohol	% vol	–	7
– Iso-butil alcohol	% vol	–	10
– Éteres conteniendo 5 o más átomos de carbono por molécula	% vol	–	15
– Otros oxigenados	% vol	–	10
Contenido en Azufre	mg/kg	–	50
Contenido en Plomo	g/l	–	0,005

Para la definición de especificaciones de combustibles automotores en Europa, la UE definió los objetivos de calidad de aire a cumplir en los próximos años e inició una serie de programas (denominados Auto Oil I y posteriormente Auto Oil II) encaminados a definir en términos de Costo / Efectividad, tanto para la industria automotora como para la de refinación, las características que deberían cumplir los automóviles y los combustibles Gasolina y Diesel, para que junto a otras medidas de organización del tráfico y mantenimiento de vehículos pudieran conseguirse dichos objetivos medioambientales.

La calidad de aire se mide en términos de los siguientes contaminantes: Oxidos de Nitrógeno, CO, Hidrocarburos y Partículas. Además se incluye como objetivo la reducción de emisiones de $CO2$.

Del resultado de estos estudios se aprobó la Directiva 98/70/EC que recoge las especificaciones de Gasolinas (EN 228) y Diesel (EN 285) a cumplir desde 1 Enero del 2000 y las modificaciones a introducir en el 2005, así como la definición de las modificaciones a esta directiva a introducir a partir del 2005. Cada País Miembro ha recogido en su legislación estas especificaciones.

Además deberá haber en el mercado gasolina y gasoil 10 ppm de azufre.

Tabla 2.2			
ESPECIFICACIONES EUROPEAS EN 98/70/C GASOLEOS DE AUTOMOCION (2005)			
Parámetro	Unidad	Límites	
		Mínimo	Máximo
Número de Cetano		51,0	–
Densidad a 15ºC	kg/m³	–	845
Destilación:			
– 95% vol recuperado a	°C	–	360
Hidrocarburos poliaromáticos	% peso	–	11
Contenido en Azufre	mg/kg	–	50 10 (2009)

En el ámbito de los combustibles, gasolinas y gasóleos, las empresas de automoción a través de sus Asociaciones como ACEA, también publican sus propias especificaciones. La World Wide Charter Fuel Specifications de ACEA tiene como objetivo el desarrollar unas recomendaciones (base mundial) sobre calidad de combustibles, teniendo en consideración los requerimientos del usuario y las tecnologías de motor/vehículo existentes referentes a las emisiones procedentes de los mismos. En este caso se establecen cuatro especificaciones distintas según el grado de desarrollo del mercado y restricciones medioambientales al cual van dirigidos los vehículos. Los requerimientos que se indican en la tabla siguiente son del año 2002.

Tabla 2.3			
WWFC ESPECIFICACIONES PARA GASOLINAS 2002			
Propiedad	Unidades	Límites	
		Mínimo	Máximo
Número de Octano Research		95	
Número de Octano Research		85	
Estabilidad a la Oxidación	minutos	240	
Contenido en Metales (Fe, Mn,PB, otros)	g/l	No detectable	
Contenido en Fósforo	mg/l	No detectable	
Contenido en Silicio	mg/kg	No detectable	
Contenido en Oxígeno	% peso		2.7
Contenido en Olefinas	% vol		10
Contenido en Aromáticos	% vol		35
Contenido en Benceno			1
Volatilidad			
Sedimentos	mg/l		1
Gomas sin lavar	mg/100 ml		30
Gomas lavadas	mg/100 ml		5
Densidad	kg/m³		770
Corrosión al cobre	escala	Clase I	
Aspecto	Brillante y Transparente		

Si se comparan estas especificaciones con las de la Comunidad Europea se destaca una mayor restricción en el contenido en azufre y olefinas en las gasolinas. En los gasóleos se destaca la mayor exigencia en Número e Índice de Cetano, azufre y contenido en hidrocarburos poliaromáticos (cancerígenos)

2.2.- GLP

El GLP o LPG (Gas Licuado de Petróleo) está constituido por hidrocarburos de tres y cuatro átomos de carbono que a temperatura ambiente y a presión atmosférica se encuentran en fase gaseosa pero que pasan a líquido a presiones relativamente bajas. Desde el punto de vista comercial los principales son el PROPANO y el BUTANO.

Están formados por mezclas en las que aparecen otros hidrocarburos como etano, propileno, isobutanos e isobutenos, además trazas de otros de mayor número de átomos de carbono. El nombre del producto comercial se toma

en base al hidrocarburo existente en mayor proporción. Esta proporción está regulada en las especificaciones de cada país.

Obtención

Se obtiene en primer lugar de los procesos de estabilización del crudo obtenido en los pozos de producción y mediante destilación fraccionada del Gas Natural, también a pie de pozo. En el crudo se puede encontrar entre un 1 y un 3% de LPG mientras que en el Gas Natural puede encontrarse hasta un 10 – 15%. La otra vía de obtención es a través de los procesos de refinación del petróleo crudo (Destilación crudo, Reformado de nafta, Hydrocracking, FCC, Coquización) en los que se produce generalmente como consecuencia de reacciones de craqueo

.

Composición y propiedades

Composición

Compuesto principalmente por propano / propileno y butano / butenos y sus isómeros, además de trazas de etano e hidrocarburos en C5: pentanos / pentenos y sus isómeros e incluso en C6. Pueden contener también trazas de metil acetileno.

Tabla 2.4

HIDROCARBUROS EN C_2 a C_4 Y SUS PROPIEDADES

	PM	Densidad	Tª Ebullición, ºC	Poder Calorífico
Propano	44	0.5077	-42	50388
Propileno	42	0.5220	-48	45719
n- Butano	58	0.5844	0	
i-Butano	58	0.5631	-12	
i- Buteno	56	0.6271	4	
n-Buteno	56	0.6013	-6	

Para el PROPANO COMERCIAL el contenido mínimo de propano/propileno debe ser superior al 80% en volumen, mientras que de butano/butenos e isómeros (Hidrocarburos C4) no puede ser superior al 20%. El valor máximo permitido de hidrocarburos en C2 no debe ser superior al 2,5% y en el caso de los C5 este valor se reduce al 1,5% máximo. La proporción máxima de olefinas está limitada al 20% máximo. Las diolefinas y acetilenos están limitados en conjunto a 1000 ppm.

Para el BUTANO COMERCIAL, el contenido mínimo butano/butenos e isómeros de debe ser superior al 80% en volumen, mientras que de propano/propileno (Hidrocarburos C3) no puede ser superior al 20%. Se mantienen las mismas limitaciones que en el caso del PROPANO COMERCIAL para los hidrocarburos en C2 y C5 así como en el contenido en olefinas y diolefinas y acetilenos.

La Norma **ASTM D 2163,** Test Method for Análisis of Liquefied Petroleum (LP) Gases and Propene Concentrates, por Cromatografía Gaseosa permite determinar la composición hidrocarbonada de los GLP. Con los datos obtenidos mediante el uso de esta norma pueden determinarse otras propiedades como la densidad, la presión de vapor y el Índice de Octano mediante la aplicación del procedimiento descrito en el Norma **ASTM D 2598,** Practice for Calculation of certain Physical Properties of Liquefied Petroleum (LP) Gases from compositional análisis.

Contaminantes

Son contaminantes los hidrocarburos en C2 , como el etano, etileno y acetileno y los hidrocarburos en C5 y superiores como pentanos y hexanos y sus isómeros. Los C4 olefínicos pueden estar presentes hasta ciertos niveles.

El número de átomos de carbono de los hidrocarburos presentes en el GLP hace que el azufre solo pueda estar en forma de compuestos de tipo mercaptano y disulfuros así como sulfuro de hidrógeno y azufre elemental. Excepto

los disulfuros, el resto puede causar corrosión en metales. Estos productos aparecen también en los otros procesos de refinación, en especial en los hidrotratamientos a que se someten las corrientes intermedias. Todos ellos pueden eliminarse con un tratamiento cáustico y posterior secado del GLP

El agua es otro contaminante a considerar, se encuentra inicialmente en los pozos, tanto de Gas Natural como de crudo. La cantidad de agua disuelta en el GLP depende de su composición, de la temperatura y de la fase líquido/vapor en la que se encuentre. La solubilidad aumenta con la temperatura en cualquiera de las dos fases siendo mayor en el propano que en el butano.

Propiedades físicas

Las características exigibles a los GLP, como para el resto de combustibles, tienen que ver con sus condiciones de almacenamiento, manipulación y uso.

Densidad

Con respecto al aire, la densidad del Propano es de 1,53 y el Butano de 2,00 son pues más pesados que el aire y esta característica es de especial importancia respecto a la seguridad en su manipulación, ya que se estratificará en las capas más bajas del entorno en que se esté utilizando. Con respecto al agua su densidad es de 0,51 para el Propano y de 0,58 para el Butano

A 15,6ºC y presión atmosférica, tanto el Propano como el Butano se encuentran en estado gaseoso por lo que la medida de su densidad debe efectuarse por procedimiento distinto a la determinación en líquidos. Su significado se relaciona únicamente con el aspecto comercial no teniendo interés especial en cuanto al uso como combustible.

Se determina mediante la Norma **ASTM D 1657,** Test Method for Density of Light Hydrocarbons, por Presión Termohidrómetro. Si se conoce su composición cromatográfica puede calcularse la densidad mediante la Norma **ASTM D 2598**.

Humedad

La saturación del producto con agua puede determinarse mediante el grado de humedad en un análisis que debe dar negativo. Su significado físico es doble, por un lado la presencia de humedad podría provocar el obturamiento de las válvulas de regulación de presión y otros equipos similares por congelación del agua en sus mecanismos durante el proceso de gasificación del gas. Por otro lado la formación de hidratos, incluso a temperaturas superiores, principalmente con etano y propano pueden depositar sólidos en los gasoductos.

La humedad se determina mediante la norma **ASTM D 2713,** Test for dryness of Propane, método de congelación de válvula.

Azufre total, Azufre corrosivo y Ensayo Doctor

Se ha indicado anteriormente que el azufre en el GLP estará únicamente en forma de sulfhídrico, mercaptanos y disulfuros. Excepto los últimos todos ellos son corrosivos.

El azufre total se mide mediante la Norma **ASTM D 2784,** Test Method for Sulphur in Liquefied Petoleum Gases, lámpara de oxi-hidrógeno, mientras que la presencia de azufre corrosivo se determina indirectamente vía **corrosión al cobre**.

La **corrosión en lámina de cobre** se determina mediante la Norma **ASTM D 1838,** Test Method for Koper Strip corrosion by Liquefied Petroleum Gases.

Volatilidad

Un alto contenido en hidrocarburos en C2 o bien la presencia de una elevada proporción de propano en el butano comercial dará una volatilidad excesiva pudiendo dar lugar a graves problemas de seguridad en la manipulación. De la misma forma, un exceso de hidrocarburos pesados, superiores a C4, daría lugar a dificultades de combustión con formación de depósitos y gomas.

La característica de volatilidad de los GLP se mide según la norma **ASTM D 1837**, como la temperatura del 95% del evaporado. Conjuntamente con la Presión de vapor y el Residuo volátil asegura la concentración adecuada del componente propano en la mezcla.

Presión de vapor

Ya que los GLP van a ser almacenados, manipulados y transportados en fase líquida, es importante, especialmente por razones de seguridad, conocer su presión de vapor. Su significado físico es la medida indirecta de la mínima temperatura a la que el producto puede vaporizar. Los hidrocarburos que lo componen tienen presiones de vapor diferentes a la misma temperatura, por lo que es necesaria su determinación a varias temperaturas, normalmente a 20ºC, 37,8ºC y 50ºC. La tabla 2.5 muestra algunos valores.

Tabla 2.5

PRESION DE VAPOR, kg/cm^2

Temperatura, ºC	PROPANO	BUTANO
-17,7	2,68	0,52
0	4,82	1,05
15,5	7,53	1,85
37,8	13,12	3,67
60	21,44	6,51
80	31,14	10,56

El Propano y el Butano Comercial son mezclas de hidrocarburos, por lo que es necesario conocer la Presión de vapor de distintas mezclas. En la figura 2.1 se muestran gráficamente estos valores.

Para una temperatura dada, la Presión de vapor será mayor a medida que el porcentaje de componentes ligeros sea mayor. Por consiguiente la especificación de esta característica limita también el contenido en los componentes más ligeros como el etano / etileno.

Es importante conocer la Presión de Vapor del GPL a la hora de diseñar los recipientes de almacenamiento (depósitos) o de utilización (cilindros). Según la temperatura a que estarán expuestos estos recipientes, su diseño y construcción deben resistir la presión interna correspondiente, de forma tal que la presión a la que se almacene sea inferior o igual a la fuerza que debe soportar la unidad de superficie del envase a una temperatura dada

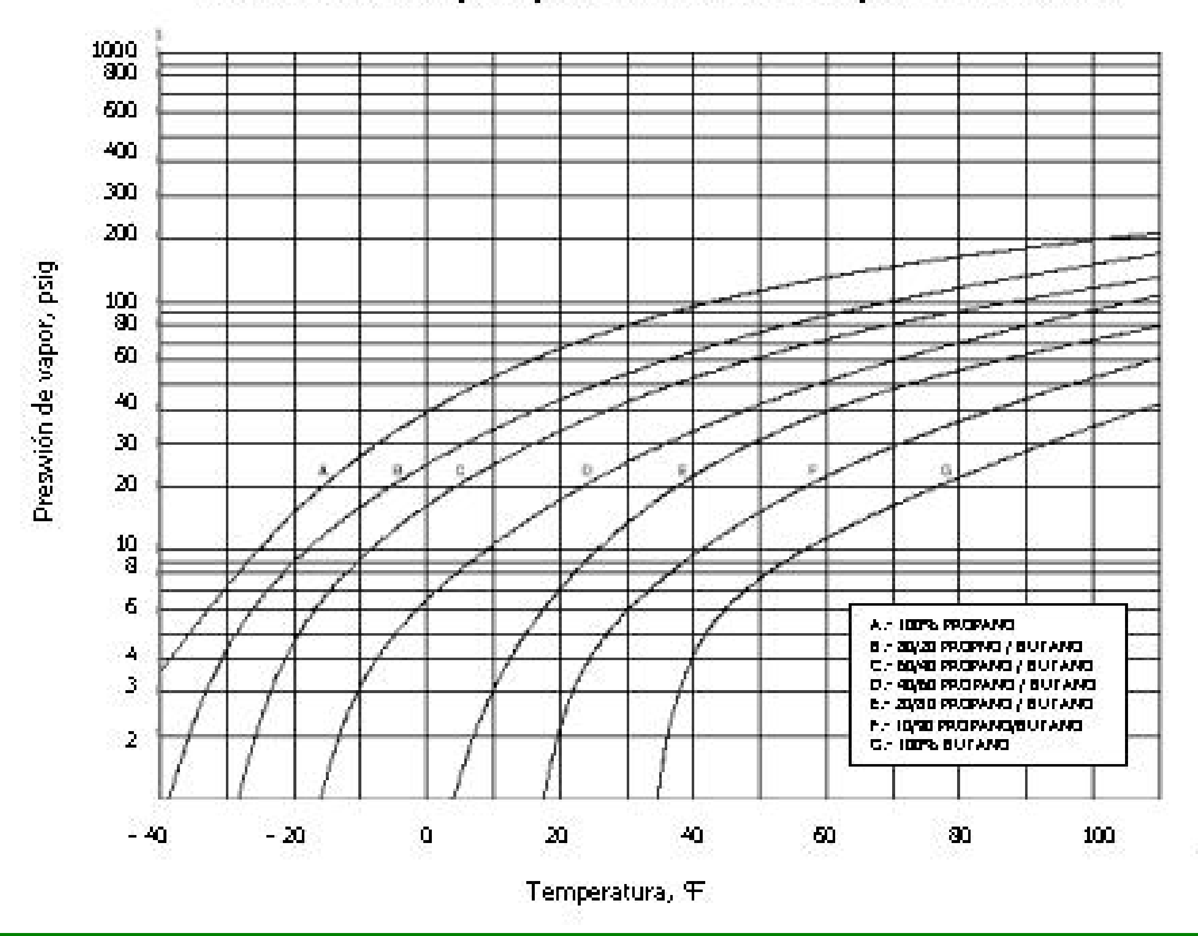
La Presión de Vapor se determina mediante la Norma **ASTM D 1267,** Test Method for Vapor Pressure of Liquefied Petroleum Gases. También puede obtenerse por cálculo, conocida su composición hidrocarbonada y aplicando la norma **ASTM D 2598**.

Residuo Volátil

El Residuo volátil o Índice de Punto Finales una indicación del contenido en hidrocarburos pesados (menos volátiles) y otros compuestos contaminantes. Mide la proporción de componentes que no han destilado antes de los 37,8 ºC (100 ºF) como son los hidrocarburos en C5 y superiores, aceites lubricantes procedentes de compresores, grasas de válvulas, hidratos, etc. Su significado físico está relacionado con la obturación de mecheros y la mala combustión del GLP.

El Residuo Volátil se determina mediante la Norma **ASTM D 2158,** Test Method for Residues of Liquefied Petroleum (LP) Gases.

Figura 2.1



Calor de Vaporización

El GLP se almacena en forma líquida en un envase y se utiliza en forma gaseosa, el cambio de una fase a otra se produce al romperse el equilibrio líquido/vapor en el que se encuentra el producto a una temperatura dada, para lo que es necesario evacuar el gas del envase mediante la apertura de la válvula de regulación de la misma y por diferencia de presión el gas fluye al exterior del envase y el líquido vaporiza sustituyendo el gas que fluye

Para vaporizar al líquido es necesario suministrar un calor de vaporización que lo tomará del propio líquido, de la masa metálica que forma el envase e incluso de la atmósfera que rodea a éste último.

El calor de vaporización depende también de la temperatura y presión a que se encuentre el líquido.

Tabla 2.6

CALOR DE VAPORIZACIÓN (kcal/kg)

ºC	PROPANO	BUTANO
Temperatura de ebullición a 1 atm	101,76	92,09
25	81,76	86,83
60	61,88	76,07

Poder Calórico

El poder calórico representa la cantidad de energía liberada en el proceso de combustión por unidad, de masa o volumen, de combustible como consecuencia de la reacción química de combustión completa. Se define un Poder Calórico Superior y un Poder Calórico Inferior, según que el agua procedente de la combustión esté en forma líquida o vapor. En la práctica, la magnitud verdaderamente útil es el PCI ya que el agua se encontrará siempre en forma vapor en los gases de salida de motores y quemadores.

En la siguiente tabla se indican unos valores medios (su valor real dependerá de la composición del GLP) de estos productos cuando se comercializan.

Tabla 2.6

PODER CALORÍCO kcal/kg

	PC Inferior	PC Superior
PROPANO	11900	25000
BUTANO	10900	30000

Su determinación se realiza por la Norma **ASTM D 240,** Test Method for Heat of Combustión of Liquid Hidrocarbon Fuels, por Bomba calorimétrica.

Olor

Los hidrocarburos en C3 y C4 en mezclas exentas de mercaptanos, disulfuros y sulfuro de hidrógeno no tienen olor, por razones de seguridad y poder detectar fugas en su uso normal se les incorpora un compuesto químico de olor persistente.

Aplicaciones

Las aplicaciones del GLP son en sectores diferentes:

- ✓ Doméstico – residencial
- ✓ Comercial – terciario y en el Industrial.
- ✓ Automotor.

2.3.- COMBUSTIBLES AUTOMOTORES

Se consideran como combustibles automotores, además del LPG antes mencionado, el CNG (Gas Natural Criogénico), las Gasolinas y los Gasóleos.

La gasolina se utiliza en los motores de explosión. Es un combustible con un alto contenido energético; las propiedades de las gasolinas han evolucionado de forma muy significativa a lo largo de los años, no solamente para mejorar sus condiciones de utilización sino también para reducir su impacto medioambiental negativo (contenido en plomo, azufre, etc.).

El gasóleo se utiliza en los motores de combustión interna. Comparado con la gasolina está formado por hidrocarburos más pesados, de mayor número de átomos de carbono y con un contenido energético superior al de la gasolina. La tecnología del motor en el que se utiliza es diferente al de la gasolina y por esta razón sus requerimientos físicos y químicos serán también diferentes.

2.3.1.- GASOLINAS

Generalidades

Es el resultado de una mezcla de distintos componentes obtenidos en diferentes procesos de refino. Las características que debe cumplir esta mezcla están en función de obtener el máximo rendimiento en los motores de explosión y en limitar el nivel de contaminantes que se producen en su combustión.

Estas mezclas están constituidas por moléculas cuyo número de átomos de carbono están entre C_4 y C_{11}, que destilan entre los 25 ºC y los 220 ºC, en la que se incluye todo tipo de hidrocarburos: n-parafinas, isoparafinas, aromáticos, naftenos y hasta un 30 % de olefinas. Pueden contener componentes oxigenados como éteres, derivados de metanol y etanol como el MTBE, el ETBE y el TAME y alcoholes puros como metanol y etanol en proporciones variables. Tiene también un contenido muy bajo, del orden de las partes por millón, de azufre y nitrógeno. Además es normal que se le incorporen aditivos de estabilidad, antidetonantes, antihielo, detergentes, etc.

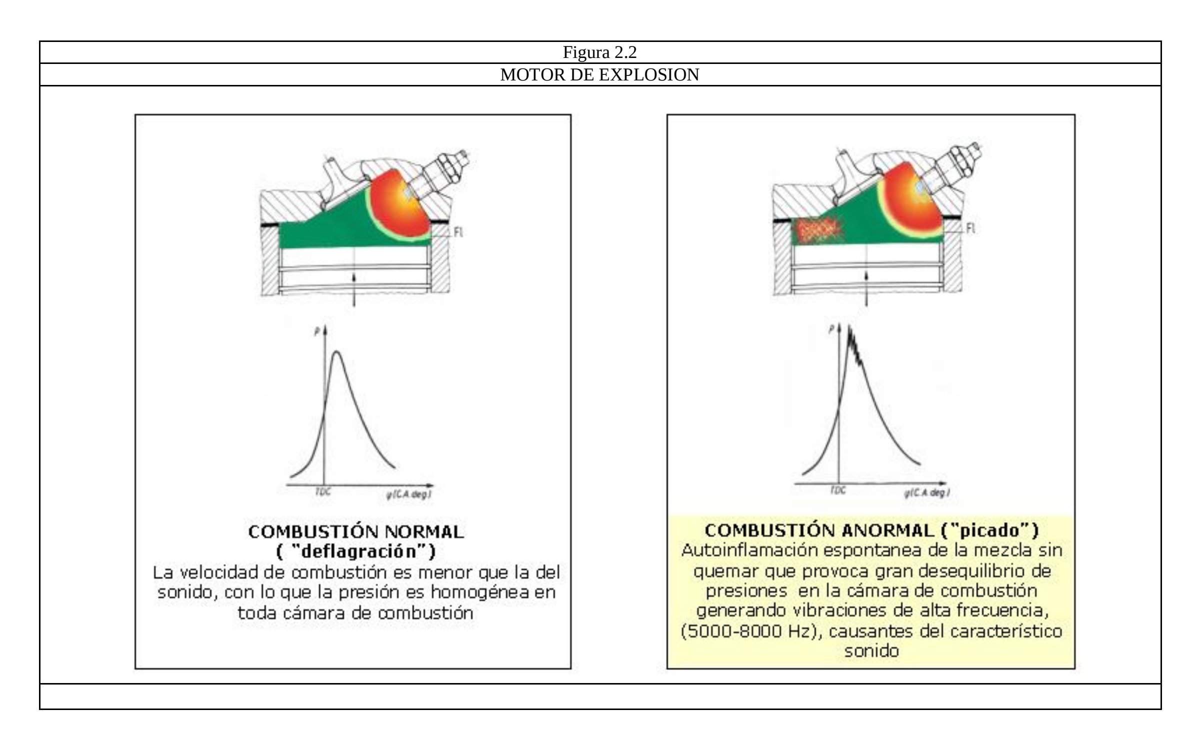
La principal característica de las gasolinas es su Número de Octano, que mide su tendencia a la autoignición cuando está sometida a unas determinadas condiciones de presión y temperatura.

La combustión en los motores de encendido provocado (MEP) se inicia por un agente externo (la chispa de la bujía) en un punto concreto de la cámara de combustión y, en condiciones ideales, se propaga por toda la cámara por el avance del denominado “frente de llama” a velocidad subsónica. Al progresar el frente de llama se va incrementando la presión en la cámara comprimiéndose progresivamente la masa sin quemar remanente en cada instante. Si la llama completa su recorrido todo el fenómeno se conoce como combustión normal.

Todos los hidrocarburos pueden reaccionar espontáneamente con el oxígeno atmosférico (auto inflamación) si se dan las condiciones de presión y temperatura adecuadas; estas condiciones se pueden producir en la zona de la cámara de combustión no alcanzada aún por el frente de llama originando el fenómeno denominado “combustión detonante”.

Figura 2.2

MOTOR DE EXPLOSION



Como consecuencia de la combustión detonante, que se manifiesta mediante un ruido característico denominado “picado” o “golpeteo”, se producen desequilibrios bruscos de presión y aumentos locales de temperatura que provocan un mal funcionamiento del motor y pueden desencadenar averías, además de una baja eficiencia energética.

Entre los factores que afectan la aparición de combustión detonante se encuentran algunos relacionados con las tecnologías de fabricación del motor, su diseño, etc, y otros relacionados con las características del combustible.

De forma general puede decirse que los hidrocarburos isoparafínicos, aromáticos y olefínicos tienen mayor octano que sus homólogos parafínicos.

Tabla 2.7		
NUMERO DE OCTANO DE HICROCARBUROS EN C_6		
	RON	MON
n-Pentano	62	62
Penteno 1	91	77
Isopentano	92	90
n-Hexano	25	26
Hexeno 1	76	63
2 Metil Pentano	73	73
2,2Dimetil butano	92	93
Ciclohexano	83	77
Benceno	>100	>100

El rendimiento de los motores aumenta al aumentar la relación de compresión, pero este aumento está limitado por el aumento paralelo de la tendencia a la detonación, luego el diseño de cada vehículo debe realizarse con una relación de compresión adecuada al combustible que va a utilizar, manteniendo controlada la detonación para que se obtenga el máximo rendimiento.

Composición

El componente principal de las gasolinas es la denominada Nafta Reformada obtenida en el proceso de Reforming o Platforming de la Nafta Pesada (TBP ~ 70 -160 ºC) de destilación directa de crudo. Este proceso incrementa el número de octano de la alimentación desde valores inferiores a 50 hasta valores entre 97 y 100 RON como consecuencia de la transformación de los hidrocarburos parafínicos y nafténicos en aromáticos de mayor número de octano. Esta transformación lleva aparejado un incremento en la densidad del producto.

Otro componente que proporciona "masa" a la mezcla es la Nafta de FCC, con un índice de octano del orden de 92 RON y también alta densidad y además con elevado contenido en azufre y olefinas.

El resto de los componentes a añadir a la mezcla tienen un significado distinto:

-Correctores de densidad y diluyentes de aromáticos como el Isopentano, Isomerado (fracción C_5/C_6 rica en componentes ramificados obtenidos en el proceso de Isomerizacion de C_5/C_6 parafínicos) y Alquilados (obtenido de la alquilación de propileno y/o butenos con isooctano en el proceso de Alquilación).

-Mejoradores de Octano como el propio Alquilado o compuestos oxigenados como MTBE, ETBE, TAME y alcoholes como el Metanol, Etanol, Isopropanol y Tercbutanol .

-Correctores de Presión de vapor como LPG, tanto parafínico como olefínico.

En la Tabla 2.8 se indican las características estándar de estos componentes.

Tabla 2.8								
CARACTERISTICAS DE LOS COMPONENTES DE LAS GASOLINAS								
Producto	Densidad Kg/m^3	RON	MON	Azufre mg/kg	PVR KPa	AROM %vol	OLEF %vol	EVAP 70ºC %vol
LPG	0.58	98	86	< 5	58	-	0-20	0
ISO PENTANO	0.630	93	91	< 5	21	-	-	0
ISOMERADO	0.660	88	86	< 5	15	-	-	50
ALKILADO	0.70	97	94	< 5	6	-	-	5
REFORMADO	0.79-0.82	98	87	< 1	5	60-65	-	10
NAFTA FCC	0.745	92	81	600-1500	6	20-30	20-25	25
NAFTA L FCC	0.725	93.5	81	200-1000	10	3-5	1-5	90
NAFTA P FCC	0.855	95	84	1000-5000	2	20-30	25-30	100
NAFTA VL	0.66	68	67	5 – 100	12	1	1	80
MTBE	0.74	113	101	-	8.5	-	-	100
ETBE	0.74	115	101	-	7	-	-	100
TAME	0.77	114	98	-	4	-	-	100

La formulación será el resultado de una optimización económica, en cada refinería, basada en una disponibilidad de componentes, la demanda del producto y sus costos y precios.

Características

Las gasolinas, como cualquier otro combustible, debe tener una serie de características que la adecuen a su manipulación, almacenamiento y utilización, de forma general puede establecerse la siguiente clasificación:

Características relacionadas con las prestaciones del motor:

- Número de Octano
- Volatilidad
- Densidad
- Oxigenados
- Estabilidad

Características relacionadas con el estado del motor:

- Azufre
- Corrosión

Características relacionadas con la emisión de contaminantes

- Composición hidrocarbonada
- Contenido en Oxigenados
- Benceno
- Azufre
- Curva de Destilación
- Volatilidad

Características relacionadas con la estabilidad al almacenamiento

- Contenido en Gomas
- Período de Inducción

Densidad

La densidad es una propiedad que adquiere relevancia por su incidencia en varios aspectos, por ejemplo, en los modernos sistemas de inyección la masa de combustible inyectada en la cámara de combustión sí depende de la densidad, porque pueden producirse variaciones de la relación aire/combustible que deben ser reguladas por un sistema de control adecuado, que tiene cierta importancia en la regulación de los motores; además es un indicativo del poder calórico y se utiliza como variable de control en los procesos de producción.

Puesto que la densidad de la gasolina se mide a 15,6 ºC es un factor importante en las transacciones comerciales, se debe realizar la corrección necesaria de volumen en función de la temperatura en que se encuentra el producto a vender, normalmente a ambiente.

La especificación de densidad se sitúa entre un mínimo de 0,72 kg/m^3 y un máximo de 0,775 kg/m^3. El componente principal de la formulación de una gasolina es la Nafta Reformada, cuya densidad es del orden de 0,79 a 0,82 kg/m^3. Para ajustar la densidad de la mezcla es necesaria su dilución con componentes más ligeros como Nafta Virgen Ligera ~ 0,67 kg/m^3, isomerado ~ 0,70 kg/m^3 y otros.

Tabla 2.9

REQUERIMIENTOS DE LAS GASOLINAS

PRESTACIONES MANEJABILIDAD	PROTECCIÓN MOTOR	MEDIO AMBIENTE	ESTABILIADAD
Nº OCTANO	AZUFRE	PLOMO	GOMAS
VOLAATILIDAD	CORROSION	AROMÁTICOS	PERIODO INDUCCION
DENSIDAD		BENCENO	ESTABILIDAD
OXIGENADOS		AZUFRE	
ESTABILIDAD		OXIGENADOS	
		PVR	

Octano

El comportamiento antidetonante de las gasolinas no es una magnitud física y por lo tanto fue preciso poner a punto un método de medida del mismo. El método se basa en la cuantificación de la tendencia a la detonación del combustible en un motor monocilíndrico en condiciones determinadas y la comparación de dicha tendencia con compuestos de comportamiento antidetonante establecidos como referencia. El comportamiento antidetonante se define con el término "número de octano" y los compuestos de referencia son:

Heptano: número de octano 0
Isooctano: número de octano 100
Mezclas heptano/isooctano: número de octano igual al porcentaje en volumen de isooctano.

Dado que la tendencia a la detonación depende de las condiciones de funcionamiento se definen dos números de octano:

MON (Motor Octane Number)
RON (Research Octane Number)

Las condiciones de funcionamiento en el caso del MON son de mayor velocidad y temperatura de admisión, junto a un avance variable, que intenta reproducir el comportamiento de los combustibles en circunstancias de conducción en carretera, mientras que el RON intenta reproducir las condiciones de circulación en ciudad. En determinadas condiciones y mercados suele evaluarse o especificarse la media de los dos valores anteriores.

La determinación del número de octano se realiza en unos motores específicos construidos por una sola compañía: Waukesha Company según las directrices dictadas por una organización, la Cooperative Fuel Research Committee. A estos motores se les suele conocer como motores CFR

Las Normas **ASTM D 2699** para el RON y la **ASTM D 2700** se utilizan para la determinación del Número de octanos en gasolinas y sus componentes. Las condiciones de ensayo varían en cada caso.

El índice antidetonante se define como AKI = (RON + MON)/2.

La sensitividad se define como la diferencia entre los valores del RON y del MON tanto para una gasolina o para un componente de ella.

Existen en el mercado diferentes tipos de gasolina en función de su número de octano, la de mayor consumo debe cumplir con un valor mínimo de octano Research de 95 y un número Motor de 85.

Existe una gasolina con un número de octano superior, de 98 RON, y que exige una limitación en el valor del AKI de 93 mínimo.

El octano de la Nafta Reformada suele estar entre 97 y 100 RON, dependiendo de la severidad a la que se opere en la unidad de Reformación. Este octano se obtiene por el alto porcentaje de hidrocarburos aromáticos, del orden del 67 % en volumen, que tiene este componente, los aromáticos tienen densidades altas, de ahí la alta densidad de la Nafta reformada, según vimos en el punto anterior se rebaja la densidad por dilución con componentes más ligeros y por lo tanto con menor número de octano. El ajuste de densidad de la Nafta Platformada provoca una disminución del octano de la mezcla que es necesario restituirlo con componentes de muy alto octano como el alkilado o los éteres: MTBE o ETBE y TAME.

El contenido en aromáticos en una gasolina se ha venido reduciendo en las especificaciones a lo largo de los últimos años, en la actualidad se permite un máximo de 35 % volumen. Los mismos componentes utilizados para reducir la densidad reducen también el contenido en aromáticos ya que individualmente cada uno de ellos está exento de este tipo de hidrocarburo.

Poder Calórico

Se define como Poder Calórico de un combustible a la cantidad de calor que se obtiene de la oxidación completa, a presión atmosférica, de los componentes de una unidad de masa (o volumen) de dicho combustible.

Habitualmente se expresa en las siguientes unidades:

- Combustibles sólidos: kWh/kg.
- Combustibles líquidos: kWh/kg ó kWh/l.
- Combustibles gaseosos: kWh/kg ó kWh/Nm^3.

Nm^3 (Normal m^3) es el gas contenido en 1 m^3 a 0 ºC y presión atmosférica.
A veces se utiliza Sm^3 (Estándar m^3) que es el gas contenido en 1 m^3 a 15 ºC y presión atmosférica.

En la combustión del hidrógeno se forma agua; además los combustibles pueden tener un cierto grado de humedad en su composición. Se definen dos tipos de poderes caloríficos dependiendo del estado en que aparezca el agua en los gases productos de la combustión (humos).

Se denomina poder calórico inferior a la cantidad de calor que puede obtenerse en la combustión completa de la unidad de combustible si en los productos de la combustión el agua está en forma de vapor. En este caso una parte del calor generado en las oxidaciones se utiliza para evaporar el agua, por tanto esta parte del calor no se aprovecha.

Se denomina poder calórico superior si en los productos de la combustión el agua aparece en forma líquida, por lo que se aprovecha todo el calor de oxidación de los componentes del combustible.

Habitualmente el agua se evacua con los humos en fase vapor, por lo que el poder calórico comúnmente utilizado es el inferior.

Para una gasolina se mide mediante la combustión de la misma en una bomba calorimétrica y se determina mediante el incremento de la temperatura en el interior de la bomba. La energía liberada depende del agua que se desprende en la combustión de los átomos de hidrógeno. Si toda el agua se condensara a la temperatura inicial del combustible el calor de vaporización de la misma se podría recuperar energéticamente. Si el agua permanece en fase vapor esto no es así y la energía desprendida se denomina poder calórico inferior, en el caso contrario estaríamos hablando del poder calorífico superior.

El valor del poder calórico inferior sería la máxima energía que puede ser obtenida por la combustión del combustible, la realidad indica que incluso en los modernos motores de explosión la eficiencia térmica se encuentra entre el 20 y el 40%.

Es importante recalcar que el Número de Octano no está relacionado con el poder calórico aunque sí en cuanto a la eficiencia energética de la combustión.

Hay que indicar también que los compuestos oxigenados, al contener oxígeno que no puede oxidarse y por lo tanto no suministra energía, tendrán un poder calórico significativamente inferior al hidrocarburo homólogo de igual número de átomos de carbono. Los oxigenados mejoran el comportamiento antidetonante de las gasolinas pero no su eficiencia energética

TABLA 2.10

PODER CALORICO

	Poder Calórico MJ/kg Superior	Inferior	Contenido en oxígeno, % peso
Metano	55,554	50,018	
Etano	51,921	47,489	
Propano	50,388	46,359	
Butano	49,539	45,719	
n-Pentano	48,665	44,970	
n-Hexano	48,341	44,733	
n-Heptano	48,102	44,556	
n-Octano	47,918	44,419	
Ciclohehano	46,599	43,4403	
Benceno	41,847	40,142	
Metanol		19.95	49.9
Etanol		26.68	34.7
MTBE		35.18	18.2
ETBE		36.29	15.7
TAME		36.28	15.7

Oxigenados

Son compuestos, alcoholes y éteres, que se utilizan como componentes del blending de gasolinas, en primer lugar para mejorar el octano de la mezcla y aparecen en la formulación de las gasolinas sustituyendo a los aditivos mejoradores del número de octano, especialmente al plomo teraetilo. Por su composición, tienen entre 1 y 6 átomos de carbono, no son aromáticos ni olefínicos y por lo tanto tienen también un efecto reductor, vía dilución, sobre estas características en el producto final, ya que sus densidades son inferiores al límite máximo exigido en el producto final.

Todos ellos tienen valores de RON superior a 100, sin embargo su sensitividad, diferencia RON menos MON, es superior a las 10 unidades, valor máximo especificado en el producto final.

Tabla 2.11

CARACTERÍSTICAS DE LOS OXIGENADOS

	Densidad	RON	MON	Oxígeno, % peso
METANOL	0.796	133	105	49.9
ETANOL	0.794	129	102	34.7
MTBE	0.745	116	103	18.2
ETANOL	0.745	118	102	15.7
TAME	0.776	111	98	15.7

Hay otras características de los oxigenados que tienen especial importancia en su utilización como componentes de gasolina, incrementan la volatilidad de las gasolinas por formación de azeótropos con sus componentes más volátiles, además al ser compuestos polares disuelven el agua muy fácilmente pudiéndose formar una fase acuosa separadamente de la orgánica hidrocarbonada.

La norma **ASTM D 4815** (Método por cromatografía gaseosa) se utiliza para la determinación de MTBE, ETBE, TAME, DIPE y otros alcoholes.

El contenido en oxigenados en gasolinas está limitado en dos formas diferentes:

-En forma de alcohol no pueden contener más del 5% en peso.

-En forma de éteres de manera que el contenido en oxígeno total no sobrepase el 2,7 % en peso.

Los oxigenados tienen un efecto determinante en las emisiones de gases contaminantes que se verá con posterioridad.

Volatilidad

Las gasolinas deben cumplir una serie relativamente amplia de requisitos entre los que podemos citar una buena respuesta en arranque en frío, un adecuado comportamiento en diferentes regímenes de conducción, la ausencia de hielo en el carburador, un poder calórico adecuado, mínima dilución del aceite lubricante.

La gasolina a través de los inyectores de combustible (o de los carburadores en los motores antiguos) y mezclada con aire es atomizada antes de ser inyectada en la cámara de combustión, por lo que es muy importante la tendencia de los diferentes componentes presentes en el combustible a pasar de fase líquida a fase vapor, propiedad definida de forma general como "volatilidad" del combustible

Si la gasolina no es suficientemente volátil significa que en la mezcla fuel/aire no esté en forma gaseosa y haya dificultades en el encendido y en el comportamiento del motor en régimen frío. Las dificultades de arranque pueden dar lugar a la formación de depósitos tanto en la cámara como en la bujía.

Si la gasolina es demasiado volátil, puede vaporizar en el propio tanque de almacenamiento o en las conducciones a los inyectores. Si la cantidad de vapor formada es muy elevada el régimen de inyección no es el adecuado y no se suministra la cantidad adecuada de combustible con lo que el motor se "ahoga", es el fenómeno del vapor lock. Como consecuencia del mismo la combustión es incompleta y el consumo se eleva. Como la cantidad de vapores desprendidos dependerá de la temperatura medioambiente, ha sido necesario definir unas condiciones de volatilidad para el verano y otras para el invierno en aquellas regiones con grandes cambios climáticos en temperatura.

Los efectos de la volatilidad en el comportamiento de un motor se muestran en la tabla 2.12.

TABLA 2.12	
EFECTOS DE LA VOLATILIDAD EN EL COMPOSRTAMIENTO DEL MOTOR	
VOLATILIDAD MUY BAJA	VOLATILIDAD MUY ALTA
Dificultades de arranque en frío	Altas emisiones de hidrocarburos
Dificultades en la etapa de calentamiento del motor	Mala operación del canister
Dificultades de operación en tiempo frío	Problemas de operación en caliente: vapor lock
Incremento de depósitos	Elevados consumos

La volatilidad tampoco es una magnitud física que pueda medirse directamente, por lo que es también necesario definir métodos de evaluación de la misma, existiendo tres especificados: Destilación, Relación vapor / líquido, Índice de Volatilidad y Presión de Vapor

Destilación

El ensayo de destilación se ha sido descrito anteriormente en el capitulo de Crudos, es un ensayo que mide el porcentaje de combustible que se evapora a medida que aumenta la temperatura. El resultado del ensayo es una curva obtenida en condiciones estandarizadas de temperatura / porcentaje evaporado. Los diferentes tramos de la curva permiten interpretar aspectos del comportamiento del producto. Las fracciones evaporadas a temperaturas más bajas tiene influencia en el arranque en frío, la formación de hielo o las pérdidas de combustible por evaporación; la parte intermedia de la curva influye en la “conducibilidad” y el consumo en viajes cortos y la parte final de la curva influye en la dilución del aceite, la formación de depósitos.

Es importante que a 70 ºC haya destilado como mínimo el 20% en volumen de líquido, esto asegura la suficiente cantidad de hidrocarburos más volátiles que permita un buen arranque en frío. A 70 ºC habrán vaporizado los hidrocarburos en $C_4 – C_6$ por lo que, desde el punto de vista de preparación de la gasolina, ésta debe tener una cantidad suficiente de Butano/Butenos, Pentanos y Hexanos. Si a 70 ºC vaporiza un porcentaje superior al 45% aproximadamente, puede haber problemas de vapor lock y una excesiva emisión de hidrocarburos por vaporización. Por lo tanto las cantidades relativas de $C_4/C_5/C_6$ deberán ser las adecuadas.

A 100 ºC debe haber vaporizado ya el 50% de la gasolina, un porcentaje mayor significaría un exceso de hidrocarburos en C_6/C_7 con problemas de conducción en caliente. A 170 ºC debe haber vaporizado entre el 45 y el 70% de la gasolina, si no fuera así, estarían presentes en forma excesiva los hidrocarburos en C_7/C_9 lo que daría lugar a una pobre proporción de C_4/C_6 con problemas de arranque en frío.

Un punto final de las gasolinas inferior a 210 ºC garantiza la combustión completa de éstos hidrocarburos y la no formación de depósitos en la cámara de combustión ni en las bujías.

Las Normas **ASTM D 86,** Standard Test Method for Distilation of Petroleum Products, se utiliza para la determinación de la curva de destilación.

A nivel de especificación se limita el porcentaje en volumen evaporado a 70 ºC, 100 ºC y 150 ºC. En el primer caso se exigen diferentes valores para invierno (22 mínimo y 50 máximo) y verano (20 mínimo y 48 máximo); en invierno se permite mayor proporción de ligeros para facilitar la evaporación de la gasolina a temperaturas menores. Para 100 ºC existe una única especificación (46 mínimo y 71 máximo). Para evitar la presencia de una excesiva cantidad de hidrocarburos pesados la limitación a 150 ºC es de 75 mínimo. Además hay una limitación en el punto final de destilación de 210 ºC.

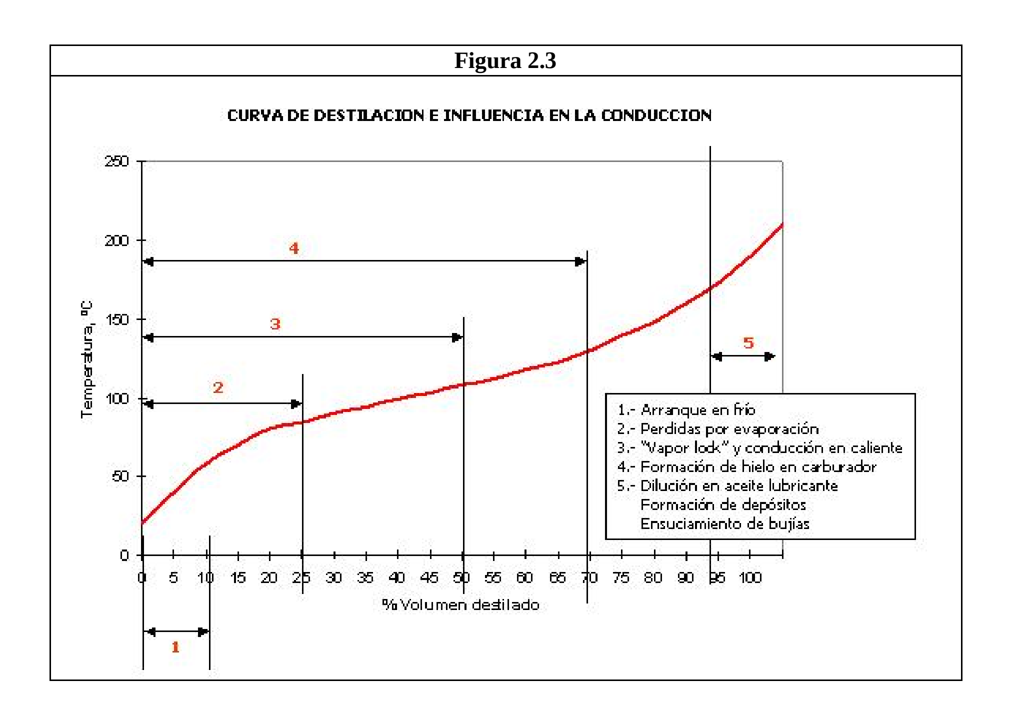
Presión de Vapor

La presión de vapor de una gasolina debe ser la necesaria para proporcionar un buen arranque en frío del motor, pero no demasiado alta para que no pueda darse el efecto de vapor lock o unas excesivas emisiones por evaporación. En el caso de los combustibles se determina la denominada presión de vapor Reid (PVR), que es la

presión de vapor de un líquido contenido en una cámara, con una relación volumen/gas de 1 : 4 y sumergida en un baño a 100 ºF. En estas condiciones los hidrocarburos más volátiles evaporaran más fácilmente y darán una mayor presión de vapor.

La Norma **ASTM D 323,** Test Method for Vapor Presssure of Petroleum Products (Reid Method), permite la determinación de esta característica. También existe un mini método el **ASTM D 5191** para determinarla para productos del petróleo.

Figura 2.3



El valor de la especificación depende de la zona geográfica de utilización de la gasolina. Existen valores diferentes para invierno y verano, en España estos límites son en verano entre un mínimo de 45 kPa y un máximo de 60 kPa mientras que en invierno los valores exigidos son superiores, un mínimo de 50 kPa y un máximo de 80 kPa, con el objetivo de favorecer la vaporización.

Relación Vapor/Líquido

Es la relación entre el volumen del vapor a presión atmosférica y el volumen del combustible. La norma utilizada es **ASTM D 2533**.

La relación vapor / líquido varía según la temperatura del sistema, es por tanto importante tener una medida de la relación vapor / líquido a diferentes temperaturas. Normalmente se mide la Temperatura a la cual la relación V/L es de 20.

La determinación es engorrosa y se han desarrollado correlaciones entre la PVR y ciertos puntos de destilación con la relación vapor líquido.

Estabilidad

Las gasolinas deben ser productos estables durante su almacenamiento ya que deben mantener sus propiedades desde el momento de la fabricación al momento de consumo. La propiedad del combustible que está relacionada con este aspecto del comportamiento es su tendencia a sufrir reacciones de oxidación y/o polimerización.

Existen dos procedimientos de evaluación de esta característica:

<u>Periodo de Inducción</u>

Es un ensayo que mide la tendencia de una gasolina a reaccionar con el oxígeno; como consecuencia de esta reacción se producen gomas que posteriormente darán lugar a depósitos en el sistema de inyección y en la propia cámara de combustión del motor. Consiste en medir el tiempo que tarda en disminuir la presión de una mezcla determinada de oxígeno y gasolina, bajo unas condiciones estandarizadas de presión de oxígeno y temperatura, como consecuencia de la reacción del oxígeno con determinados hidrocarburos de la mezcla. Este tiempo es una indicación de la estabilidad del producto en almacenamientos prolongados.

La Norma **ASTM D 525** permite determinar el período de inducción, Test Method for Oxidation Stability of Gasoline (Induction Period Method).

El valor especificado es de 240 minutos como mínimo, que se considera equivalente a varios meses de almacenamiento sin formación de gomas.

Gomas actuales

Las gomas pueden estar ya presentes en la muestra de gasolina por ser producidas en el mismo proceso de fabricación.

En este ensayo se cuantifican los depósitos formados cuando se evapora una muestra de gasolina a una temperatura dada en presencia de una corriente de aire. Mide la tendencia del combustible a generar depósitos fundamentalmente en los sistemas de alimentación de los vehículos.

La Norma **ASTM D 381**, Test Method for Existing Gum in Fuel by Jet Evaporation, permite determinar esta característica

El valor especificado es de 5 mg/100 ml como máximo.

Los componentes que potencialmente pueden dar lugar a la formación de gomas, cuando se formula una gasolina, son principalmente los hidrocarburos olefínicos, de los que no se puede prescindir ya que son derivados de procesos importantes de los sistemas de refino y contribuyen con un alto nivel de octano. La acción para contrarrestar esta característica es la de aditivar la mezcla.

Corrosión

La manipulación, distribución, almacenamiento y uso del producto no debe deteriorar las instalaciones o equipos donde dichas operaciones se realizan. Su carácter corrosivo esta vinculado a este requisito de comportamiento y las propiedades del producto relacionadas al mismo son:

Corrosión a la lámina de cobre

Mide el ataque producido por el combustible a una lámina normalizada de cobre. Se sumerge la lámina de cobre en un volumen de combustible y se coloca a una temperatura dada durante un intervalo de tiempo, evaluándose visualmente el ataque sufrido por la lámina. Es una indicación de la tendencia del combustible a atacar los metales con los que entra en contacto.

La Norma **ASTM D 130**, Test Method for Detection of Copper Corrosion from Petroleum Products by the Copper Strip Tarnish Test, permite determinar esta característica.

El valor especificado es la escala Clase 1 como máximo.

Los mercaptanos son los que más influyen en este análisis y la única opción posible para evitar la corrosión es la eliminación de estos compuestos corrosivos. Uno de los métodos mas utilizados es el tratamiento cáustico del derivado.

Contenido de azufre

El contenido de azufre total (expresado normalmente como porcentaje en peso) es indicativo de la posibilidad de formación de óxidos de azufre durante la combustión y a partir de los mismos de ácido sulfúrico, que ataca u oxida a los elementos con los que entra en contacto. Existen diversos métodos de determinación, el más extendido es el de espectrografía por rayos-X.

La Norma **ASTM D 1266** (Método lámpara), **ASTM D 2622** (Método espectrografía por rayos-X), **ASTM D 3120** (Método Microcolumbométrico oxidativo), **ASTM D 5453** (Método fluorescencia ultravioleta), permiten determinar esta característica.

La especificación permite un contenido máximo en azufre de 150 ppm hasta el 2005. A partir de esta fecha se restringió su contenido hasta 50 ppm, pero en muchos países debe coexistir en el mercado producto con 10 ppm. A medio plazo, este último valor parece que será el único aceptado.

Desde el punto de vista de formulación, solamente hay dos componentes con valor de azufre superiores a 50 ppm, la Nafta de FCC y la Nafta Virgen Ligera (straight run). El resto de componentes citados en la Tabla 2.8 apenas sobrepasan las 10 ppm pero su capacidad de dilución es baja ya que, a excepción de la Nafta Platformada que como máximo tiene 2 ppm de azufre, el resto se emplean en muy baja proporción en la mezcla.

CARACTERÍSTICAS Y CONTAMINACIÓN ATMOSFÉRICA

La utilización de los combustibles produce la emisión a la atmósfera de una serie de productos considerados como contaminantes por la incidencia que sobre la salud humana, animal y el medioambiente pueden tener.

La introducción de limitaciones en el contenido en contaminantes en los gases de escape de los automóviles es una consecuencia de la legislación sobre los objetivos de calidad de aire.

Los contaminantes que la legislación ha considerado susceptibles de limitación son los siguientes:

CO (Monóxido de carbono)
HC (Hidrocarburos Tóxicos y Volátiles (VOC's)
PM (Partículas sólidas)
NO_x (Óxidos de nitrógeno)

Además de estos contaminantes regulados existen también otros:

CO_2 (Anhídrido carbónico)
Plomo
SO_x (Óxidos de azufre)

El origen primario de estos contaminantes es la composición química del combustible y del nitrógeno además es por el aire que se utiliza para la combustión.

La cantidad de emisión de cada uno de los contaminantes depende de la composición del combustible y de otros factores externos:

- ✓ El grado de combustión obtenido en el motor.
- ✓ El tipo de tecnología del motor.
- ✓ El grado de mantenimiento y estado general del vehículo.
- ✓ El tipo de conducción.

La medición de los niveles de emisión en los gases de escape se realiza utilizando unos ciclos de funcionamiento determinados. En la tabla 2.13 se muestran estos aspectos.

TABLA 2.13
OBJETIVOS DE CALIDAD DE AIRE 2010

	T (g/m^3)	Período
CO	10	Media 1 h
Benceno	10	Media Anual
NO_x	200	Media 1 h
Partículas	50	Media 24 h
Ozono	180	Media 1 h

La combustión completa de la gasolina daría lugar únicamente a CO_2 y H_2O además de SO_x y NO_x, pero cuando es incompleta además aparecerán en los gases de escape hidrocarburos no quemados, CO y partículas.

En la tabla 2.14 se muestra la evolución en la restricción de estos compuestos en los gases de emisión de los vehículos.

TABLA2.14				
EVOLUCION LIMITES DE EMISIONES EN GASES DE ESCAPE				
Desde	CO (g/km)	HC + NO_X (g/km)	NO_X (g/km)	Partículas (g/km)
31/12/1992	2,7	0,97		
1/1/1996	2,20	0,50		
1/1/2000	2,30	0,35	0,20	0,15
1/1/2005	1,00		0,10	0,08

A nivel de motor, las emisiones se pueden controlar de tres maneras, una de ellas es forzar a la combustión completa, la segunda es reciclar los inquemados a la cámara de combustión y en tercer lugar facilitar una combustión u oxidación catalítica en los gases de escape, fenómeno que se producirá en los llamados convertidores catalíticos.

La recirculación de los gases de escape (EGR) es una estrategia que permite la reducción de las emisiones de HC y NO_x. Los gases de escape son inertes, si se introducen en la cámara de combustión junto con la mezcla aire/combustible no se producirán reacciones de combustión excepto en la pequeña cantidad de HC inquemados pero sí reducirán la temperatura de la cámara de combustión al absorber parte del calor producido. Al bajar la temperatura de la cámara la producción de NO_x será menor, ya que esta se favorece a altas temperaturas, con lo que se reducen las emisiones de este contaminante de forma sustancial.

Existen varios tipos de tecnologías de convertidores catalíticos:

La TWC (Three-way catalyst) que se basa en la reducción de los NO_x mediante el CO y los Hidrocarburos presentes y que requiere que el motor funcione a la relación aire/fuel próxima a la estequiométrica. En presencia de oxígeno no se produciría la reducción de los NO_x por lo tanto es necesario disponer de un sensor de oxigeno en el gas de escape, este sensor envía una señal que permite variar la relación aire/combustible para ajustarla al valor estequiométrico. Los catalizadores utilizados son de metales nobles, generalmente Rhodio y Paladio y por lo tanto sensibles a envenenarse por Azufre, razón por la que su utilización exige un muy bajo contenido en este elemento en el combustible.

El segundo tipo de tecnología utiliza catalizadores de oxidación que convierten al CO y a los HC a CO_2 y H_2O. Estos catalizadores no reducen a los NO_x

Otras tecnologías disponibles para la reducción de óxidos de nitrógeno son:
-Los catalizadores de NO_x que reducen los NO_x a Nitrógeno;
-Los sistemas de almacenamiento de NO_x, que transforman estos óxidos a NO_2 mediante oxidación catalítica y posterior transformación en nitratos.
-La tecnología de reducción catalítica selectiva (SCR) que permiten reducir más del 70% de los NO_x mediante un sistema catalítico adecuado.

El principal problema de este tipo de convertidores es que el grado de conversión es muy limitado cuando la masa catalítica no tiene la temperatura adecuada de reacción. Este efecto se ha obviado en gran medida utilizando soportes especiales y aportes de calor especiales en la fase de calentamiento del motor.

Al nivel de emisiones de CO_2, cabe decir que, puesto que constituye el producto final de la combustión, su reducción debe implicar un menor consumo específico del combustible, es decir exige una mayor eficiencia energética del motor. Esta mayor eficiencia se logra con diversas tecnologías de motor y en especial con la de **inyección directa** que implica trabajar a mezclas pobres, con lo que el convertidor catalítico no puede ser del tipo TWC, se debe utilizar catalizadores de NO_x o bien catalizadores de almacenamiento de NO_x. Ambos catalizadores, en su estado actual, son muy sensibles al azufre y los fabricantes de motores reclaman unos niveles máximos entre 0 y 10 ppm, es decir combustibles sin azufre.

La emisión de contaminantes, en función de los parámetros físicos y químicos de las gasolinas, ha sido objeto de estudio en diferentes programas a lo largo de estos últimos años, en especial en el denominado EPEFE, para obtener cómo variaban para diferentes tecnologías de motor. Los resultados de este tipo de estudios han servido de base para la introducción de las nuevas especificaciones de las gasolinas.

En la Tabla 2.15 se indica en forma cualitativa cual es el efecto de una variación en una característica dada sobre los contaminantes. Hay que señalar que estos resultados tienen una confiabilidad relativa y que su cuantificación es difícil de establecer puesto que influye en gran medida la tecnología de motor y el ciclo de ensayo utilizado.

Tabla 2.15
Efecto de la composición de la Gasolina y la emisión de contaminantes

CARACTERISTICA		HIDROCARBUROS Gases Escape	HIDROCARBUROS Evapo-ración	HIDROCARBUROS Benceno	CO	NO_X
BENCENO	▼			▲▲		
AZUFRE	▼	▼		▼	▼	▼
OXIGENO	▲	▼		▼	▼▼	▲
AROMÁTICOS	▼	▼		▼	▼	▲
PRESION DE VAPOR	▼	▲	▼▼			
E100/150	▲	▼				▲
OLEFINAS	▼	▲	▼			▼

Las especificaciones a cumplir por las gasolinas han sufrido importantes variaciones en determinados parámetros, haciéndose cada vez más restrictivas en términos de Azufre, Aromáticos, Benceno y Volatilidad

TABLA 2.16
ESPECIFICCIONES DE GASOLINAS UE Y WWF

CARACTERISTICA	LIM	Año 1993	1995	2000	2005	2009	WWFC
Azufre, ppm	max	1000	500	150	50 / 10	10	5 - 10
Benceno, % vol	max	5		1			
Aromáticos, % vol	max			42	35		
Olefinas, % vol	max			18			10
Oxígeno, % peso	max			2,7			
PVR (Verano), kPa	max			60			
Destilado a 100ºC, %vol	min			46			50
Punto Final dest. ºC	max			210			195

Para la industria de refinación ajustar las características de las gasolinas a las nuevas especificaciones implica un costo en inversiones en nuevas unidades, más aún si se tiene en cuenta la restricción en el contenido de aromáticos, lo que limita la incorporación de gasolina reformada y la tendencia es a que pueda seguir disminuyendo en un futuro.

Aditivos

Existen multitud de compuestos que se añaden o pueden ser añadidos en pequeñas proporciones a las gasolinas con objeto de mejorar algún aspecto del comportamiento de las mismas. Entre ellos podemos citar:

Antioxidantes, que disminuyen la tendencia a reaccionar con oxígeno.
Desactivadores de metales, que mejoran la estabilidad del combustible.
Anticorrosivos que inhiben la corrosión de metales en contacto con el producto
Desemulsionantes, que favorecen la decantación del agua emulsionada o suspendida.
Antihielo, previenen y evitan los efectos de formación de hielo.
Mejoradores de combustión, que disminuyen la tendencia a la detonación (aumentan el octano)
Odorizantes, que enmascaran el olor del producto
Trazadores, que sirven para identificar los productos.
Detergentes, que previenen la formación de depósitos en el motor

Dispersantes, que previenen la formación de depósitos en el motor y mantienen en suspensión las sustancias potencialmente generadoras de los mismos.

Controladores de depósitos, actúan como detergentes / dispersantes y, además, eliminan los depósitos previamente generados.

Todos estos productos han sido y son utilizados en mayor o menor medida en función de las características de las gasolinas, de los mercados y segmentos de los mismos en que se comercializan.

La utilización de los aditivos se extenderá en el futuro intentando cumplir los requisitos de las nuevas tecnologías de MEP (por ejemplo detergentes para MEP de inyección directa) así como otros requisitos de los consumidores (por ejemplo, aditivos que reduzcan las emisiones).

Cada uno de los requerimientos de la especificación viene determinado por un condicionamiento en la manipulación, almacenamiento y utilización del combustible, en su comportamiento, estabilidad, etc.

2.3.2. – COMBUSTIBLE DIESEL (GASOLEOS)

Generalidades

De forma genérica existen dos tipos de gasóleos, los utilizados en los motores de combustión interna o motores Diesel, tanto automor como en grandes motores Diesel marinos o estáticos y por otro lado el Gasoil de Calefacción o Heating Oil utilizado en hornos, calderas y grupos electrógenos.

Son el resultado de una mezcla de distintos componentes obtenidos en diferentes procesos de refinación, fundamentalmente por parafinas y naftenos. El intervalo de ebullición está comprendido aproximadamente entre los 160 y 360ºC. El contenido en azufre es bajo en los gasoleos automotores, 10 ó 50 ppm, mientras que en el gasoil de calefacción se admiten contenidos mas altos.

En los automotores su principal cualidad es el Número de Cetano

Los vehículos alimentados con gasóleo llevan motores que trabajan según el ciclo Diesel, en el que la combustión no se inicia por actuación de un agente externo, sino que se produce por autoignición del combustible en las condiciones de presión y temperatura que se producen en la cámara de combustión.

Se conoce como “tiempo de retraso” para un combustible en un motor al tiempo que transcurre entre la inyección del combustible y la autoignición del mismo. Cuanta mayor tendencia a la autoinflamación tenga un combustible, menor será el “tiempo de retraso” en el mismo. Cuando los tiempos de retraso son altos, se acumula mucho combustible antes de la autoinflamación y al producirse ésta lo hace de forma brusca, originando aumentos bruscos de presión que son la causa de un fenómeno conocido como “golpeteo”. Las consecuencias son que baja el rendimiento del motor y se producen fenómenos de fatiga, desgaste y averías

El fenómeno posee unas causas opuestas a las que originan la combustión detonante en gasolinas, pero los riesgos derivados de su aparición son bastante similares. Como también sucedía para la combustión detonante de las gasolinas, el golpeteo de los motores diesel se ve afectado por factores relacionados con las tecnologías de automoción (diseño, reglaje, factores de funcionamiento…) y por otros que dependen del combustible.

Esta característica de comportamiento no se corresponde con ninguna magnitud física por lo que también fue necesario desarrollar un método de evaluación de la misma. Se desarrolló el concepto de **número de cetano** que mide la tendencia a la autoinflamación de un combustible (resistencia a producir golpeteo) por comparación del comportamiento del mismo con el de combustibles de referencia a los que se asigna un número de cetano determinado.

Los compuestos de referencia son:

- Alfa metil-naftaleno: se le asigna cetano 0
- Hexadecano (cetano): se le asigna cetano 100
- Heptametilnonano se le asigna cetano 15

El compuesto Nitrato de Amilo se utiliza como mejorador del número de cetano.

El comportamiento de los gasóleos requiere también el cumplimiento de especificaciones técnicas que conllevan al óptimo comportamiento del producto en los sistemas donde se emplea.

Composición

Sus componentes principales son:

- ✓ Los kerosenos y destilados medios de destilación directa del crudo normalmente hidrodesulfurados para rebajar su contenido en azufre a niveles de 10 – 50 ppm.
- ✓ Los procedentes de las unidades de conversión: FCC, Hydrocracking y Coquización también hidrodesulfurados.

Las características generales de estos componentes se recogen en la Tabla 2.17, sus límites son amplios ya que depende del crudo procesado.

Tabla 2.17

CARACTERISTICAS DE LOS COMPONENTES DE GASOIL

Producto	Densidad Kg/m^3	Azufre %peso	Viscosidad CSt	Numero Cetano	EVAP 250 ºC % vol	EVAP 360 ºC % vol
KEROSENO	0.79–0.82		1-1.5	30-50	100	100
DIESEL	0.82 –0.87		1.5-3.5	40-55	10	95
LCO	0.94 – 0.95		3.5	20-25	10	95
GOIL COQUE	0.85 –0.90		3.5	40	0	95
DIESEL HC	0.840		3	65-70	10	95
DIESEL DE MHC						

Aunque los componentes son los mismos tanto para el Gasoil automor como para el Gasoil de calefacción, las exigencias de calidad en este último son menores y por lo tanto estará formulado por los derivados de peor calidad, que son productos de conversión de altas densidades y bajos Números de Cetano

Características

Los Gasóleos también deben tener una serie de características que se adecuen a su manipulación, almacenamiento e utilización. La siguiente clasificación puede establecerse de forma general:

Características relacionadas con las prestaciones del motor: Número de Cetano, Viscosidad, Volatilidad, Densidad, Estabilidad

Características relacionadas con el estado del motor: Azufre, Corrosión

Características relacionadas con la emisión de contaminantes: Composición hidrocarbonada, Azufre, Curva de Destilación, Volatilidad

Características relacionadas con el almacenamiento: Estabilidad a la Oxidación, Punto de Obturamiento de Filtro Frío

Densidad

Las implicaciones son similares a las indicadas para la gasolina, aunque en este caso es más significativa su influencia en la regulación de los motores. La especificación exige un valor mínimo de densidad para el gasóleo automotor de 0,820 kg/m^3, con lo que se limita la incorporación a la mezcla de componentes muy ligeros de muy bajo cetano. La densidad máxima está limitada a 0,845 kg/m^3 en el Gasoil Automor y 0,890 kg/m^3 en el Gasoil de Calefacción.

Número e Indice de Cetano

Su determinación se realiza sobre un motor monocilíndrico de relación de compresión y avance de inyección variables. Se determina cual es la relación de compresión que hace que la detonación se produzca en el punto muerto superior cuando el avance de inyección es de 13º.

La Norma **ASTM D 613,** Test Method for Cetane Number of Diesel Fuel Oil, permite la determinación de esta característica.

Dado que se trata de una propiedad de difícil determinación y con una elevada incertidumbre en el resultado, la repetibilidad es de 0,8 a 1,0 unidades y la reproducibilidad es de 2,8 a 4,8 unidades. La tendencia a la autoignición de un gasóleo puede estimarse a partir de valores de otras propiedades de más fácil determinación. En este caso, a partir de la densidad y la curva de destilación se obtiene el denominado "**Índice de cetano**", pero no deja de ser una estimación y presenta limitaciones como el no tener en cuenta el efecto de aditivos mejoradores de la ignición.

La Norma **ASTM D 364,** Calculated Cetane Index of Distillate Fuels, permite calcular esta característica a partir de dos variables: La Densidad y la Temperatura para el 50% destilado en la curva **ASTM D 86**. La correlación utilizada es:

$$\text{Índice de Cetano} = 454.74 - 1641.416\ D + 774.74\ D^2 - 0.554\ B + 97.803\ (\log B)^2$$

Tiene unos intervalos de aplicación determinado y no da buenos resultados para cortes con punto final de destilación inferior a 260 ºC. En el intervalo de Número de Cetano entre 30 y 60 la variación del índice con el número es de +**-** 2 unidades. La correlación da buenos resultados con productos de destilación primaria (straight run).

La Norma ASTM D 4737 permite el cálculo del Índice de Cetano en función de cuatro variables:

La correlación es la siguiente:

$$\begin{aligned}\text{Índice de Cetano}_{(\text{Cuatro variables})} = \ & 45.2 + 0.0892(T_{10} - 215) \\ & + 0.131 + 0.901e^{-3.5(D-0,85)}(T_{50} - 260) \\ & + 0.0523 - 0.420e^{-3.5(D-0,85)}(T_{90} - 310) \\ & + 0.00049\ ((T_{10} - 215)^2 - (T_{90} - 310)^2) \\ & + 107e^{-3.5(D-0,85)} + 60\ (901e^{-3.5(D-0,85)})^2\end{aligned}$$

En la que T_{10} , T_{50} y T_{90} corresponden a las temperaturas de destilación para el 10, 50 y 90 % destilado en ASTM D 86, y D es la Densidad @ 15ºC

Esta última fórmula tiene mayor precisión que la de dos variables, en especial en formulaciones con mayor proporción de componentes de conversión.

En definitiva, el Número / Índice de Cetano es una característica física directamente relacionada con la estructura química. Para un mismo número de átomos de carbono, los hidrocarburos que tienen menor Número de Cetano son los Nafténicos (al Alfa metil naftaleno se le asigna el valor 0), seguidos de los aromáticos, isoparafinas, Olefinas y n-Parafinas, que son los de mayor valor (al hexadecano se le asigna valor 100). En el intervalo entre C_9 – C_{20} que corresponde aproximadamente al utilizado en la formulación de los gasóleos, el número de cetano crece con el número de átomos de carbono del hidrocarburo considerado. Las n-parafinas y n-olefinas tienen un elevado número de cetano, las isoparafinas un valor medio, los aromáticos de bajo número de átomos de carbono muy bajo y un valor

medio para los de mayor número de átomos de carbono (como consecuencia de la presencia de cadenas parafínicas sustituidas en la molécula del aromático) y por último los naftalenos con valores muy bajos de Cetano.

La especificación establece un valor mínimo de Número de Cetano de 51 y un valor mínimo de Índice de Cetano de 46. Puesto que el número de cetano se puede incrementar mediante la aditivación con nitrato de amilo, para evitar el excesivo dopaje se exige el valor de Índice de Cetano de 46. El dopaje, normalmente siempre en valores de ppm, no modifica las características de densidad y curva de destilación y por lo tanto no altera su cálculo.

No existen limitaciones de Número de Cetano para el Gasoil de Calefacción.

Desde el punto de vista de formulación, los productos de FCC (Cracking catalítico en lecho fluido), de carácter nafténico/aromático tienen un bajo Número de Cetano que puede corregirse con componentes de destilación directa, los destilados medios de crudos parafínicos tienen un excelente Número de Cetano, aunque los crudos de tipo Nafténico tienen valores bajos. Los destilados medios de Hydrocracking tienen valores de Número de Cetano superiores a 60 y por lo tanto son buenos componentes en la formulación de gasoil.

Aromaticidad.

La norma **ASTM D 1319** permite la determinación de esta característica.

Viscosidad

Ya se ha definido anteriormente, se trata de una magnitud física que proporciona una indicación de la resistencia de un producto a fluir. Es una magnitud de importancia crítica en los sistemas de inyección que deben producir la atomización del combustible que asegure una mezcla homogénea con el aire en la cámara de combustión, una viscosidad alta produce una mala atomización con tamaño de gota excesivamente grande. Una viscosidad baja impide la penetración del combustible a toda la cámara produciendose una mezcla no homogénea.

La Norma **ASTM D 445,** Test Method for Kinematic Viscosity for Transparent and Opaque Liquids, permite la medición de esta característica.

El valor especificado es de un intervalo entre 2.0 y 4.5 cSt a 40ºC. No suele ser un valor limitante ya que en el intervalo de destilación de todos los componentes de gasoil , limitado principalmente por la densidad , características de frío y curva de destilación, suelen tener valores de viscosidad entre los valores antes indicados, no obstante formulaciones muy ricas en fracciones del tipo keroseno podrían no cumplir con la viscosidad mínima exigida.

Volatilidad

Las características de volatilidad de un gasoil tienen gran influencia en el rendimiento de los motores diesel. Hay dos parámetros que miden esta volatilidad: la curva de destilación y el Punto de Inflamación.

<u>Destilación</u>

Esta propiedad y su método de determinación son similares a los indicados para las gasolinas; pero en este caso la influencia en el comportamiento del producto es menos crítica. Altos puntos finales de destilación suelen indicar tiempos de combustión elevados (que originan altas emisiones de humos), tienden a dar menos potencia y mayor consumo como consecuencia de una baja atomización de la mezcla con aire y posibilidad de dilución del aceite lubricante. Los gasoils que tienen una alta volatilidad pueden dar problemas de vapor lock y también pobre difusión de las microgotas de combustible con el aire.

Se especifica según la Norma **ASTM D 86** que a 250ºC debe haber destilado, como mínimo el 65 % vol, a 350ºC el 85% como máximo, mientras que a 350ºC debe haber destilado como mínimo el 95%.

Desde el punto de vista de formulación de este producto, la especificación de destilación limita claramente el punto final del fraccionamiento de los componentes. La tendencia es incluso reducir esta temperatura del 95% destilado a 345ºC. Por destilación no debe haber problemas en los componentes ligeros con intervalos de destilación del keroseno. Otras características, como el Punto de Inflamación, tienen mayor incidencia en este sentido.

Punto de Inflamación

El Punto de Inflamación mide la temperatura mínima a la que una llama produce la inflamación de los gases producidos por la evaporación superficial del combustible confinado en un vaso abierto o cerrado. Da una indicación de las condiciones de seguridad que deben adoptarse en la utilización del combustible para prevenir accidentes.

El citado método mide la temperatura a la cual la aplicación de una llama sobre la superficie del producto en condiciones estandarizadas provoca una inflamación de la fase gaseosa situada sobre la misma; el fenómeno es transitorio (frente a la combustión que es un fenómeno mantenido).

La Norma **ASTM D 93,** Test Method for Flash-Point by Pensky-Martens Closed Cup Tester, permite la determinación de esta característica.

La especificación exige un valor superior a 55ºC.

El Punto de Inflamación de un componente vendrá dado por la cantidad de hidrocarburos ligeros, con punto de ebullición inferior al especificado, presentes en el mismo. En principio cabría pensar que si el componente más ligero en la formulación de un gasoil es un corte de keroseno, con un punto inicial del orden de los 190 ºC, no debería contener hidrocarburos con punto de ebullición inferior a 55 ºC. Esto no es así debido a las condiciones de fraccionamiento de las columnas de destilación en las que se obtienen estos componentes, si este fraccionamiento no es bueno el punto de inflamación será siempre muy inferior al punto inicial de destilación. Incluso teniendo un grado de fraccionamiento adecuado, el contenido en fracciones del tipo keroseno en el gasoil viene limitado por el Punto de Inflamación.

Estabilidad

Los gasóleos también deben ser productos estables en el sentido de que deben mantener sus propiedades desde el momento de la fabricación al momento de consumo. Las propiedades del combustible que están relacionadas con este aspecto del comportamiento es su tendencia a sufrir reacciones de oxidación y/o polimerización.

Estabilidad a la oxidación

El ensayo pretende reproducir en un intervalo de tiempo relativamente corto los fenómenos que puede sufrir el gasóleo en periodos de almacenamiento prolongado.

El ensayo consiste en someter una muestra de producto a elevada temperatura en presencia de oxígeno, evaluando al final del ensayo el peso de depósitos generados.

Corrosión y formación de depósitos

Como ocurría con las gasolinas, las operaciones de manipulación, distribución, almacenamiento y uso del producto no deben deteriorar las instalaciones o equipos donde las mismas se realizan. Las propiedades del producto relacionadas con este requisito son las mismas que las mencionadas para el caso de las gasolinas, es decir, el carácter corrosivo, la tendencia a formar depósitos y el contenido de azufre.

Corrosión a la lámina de cobre

Se realiza según el procedimiento indicado en el apartado dedicado a gasolinas, con idéntica interpretación y significado.

Azufre

También se determina según el procedimiento indicado en el apartado dedicado a gasolinas, con idéntica interpretación y significado.

La tendencia a formar depósitos se evalúa según el procedimiento indicado en la estabilidad del combustible, pero existen otras dos propiedades relacionadas con este aspecto del comportamiento denominadas residuo carbonoso y cenizas.

Residuo carbonoso

El residuo carbonoso cuantifica la cantidad de residuo que queda tras la evaporación del producto y pirólisis de la fracción más pesada en condiciones estandarizadas. Es una indicación de la tendencia del producto a generar depósitos carbonosos, sobre todo en la cámara de combustión del motor; también está relacionado con el comportamiento ambiental del producto (emisiones de humo y partículas). La norma **ASTM D 524** permite la determinación de esta característica.

Cenizas

Se definen como cenizas el residuo que queda tras un proceso de combustión del producto y calentamiento posterior de los residuos para eliminar la fracción carbonosa. Esta propiedad es una indicación de la presencia en el producto de materiales no combustibles (metales, polvo....) y también está relacionado con el comportamiento ambiental del producto. La norma **ASTM D 482** permite la determinación de esta característica.

Se debe tender a la optimización multicriterio en el comportamiento del producto, por ello el impacto producido por la fabricación, distribución y uso del producto deberá ser lo más bajo posible. Las propiedades especificadas, por su relación con el comportamiento ambiental, son el contenido de azufre (relacionado con las emisiones de SO_2 y por lo tanto con las lluvias ácidas, así como con las emisiones de partículas), el residuo carbonoso (relacionado con las emisiones de humo y partículas y el aumento de las emisiones globales por formación de depósitos en el motor).

Comportamiento en frío

Al descender la temperatura, algunos compuestos presentes en el gasóleo pueden cristalizar formando una fase sólida en el seno del producto líquido, fase sólida que puede ser la causa de obstrucción de filtros o de variación de las propiedades del producto como consecuencia de la decantación producida tras la cristalización.

Desde el punto de vista del comportamiento del combustible es requisito que no se produzca el fenómeno de cristalización o no debe afectar al comportamiento del gasóleo.

Los métodos establecidos para evaluar esta propiedad son los siguientes:

Punto de obstrucción de filtros en frío (POFF)

Mide la temperatura a la cual los cristales formados impiden el paso del producto a través de un filtro en condiciones estandarizadas. Es una indicación de la potencial aparición de problemas asociados a estos fenómenos en épocas frías.

Punto de enturbiamiento o niebla (Cloud point)

Mide la temperatura a la que aparecen decantados los primeros cristales de parafinas. Es una indicación de la potencial aparición de problemas asociados a estos fenómenos en épocas frías. La norma **ASTM D 2500** permite la determinación de esta característica. También la **ASTM D 3117**

Aspecto

El contenido en impurezas debe ser mínimo de forma que no modifique las características de comportamiento del producto ni afecte a los equipos en que se manipula o utiliza.

Las propiedades relacionadas son:

Transparencia y brillo

Es una propiedad que puede ser indicativa de la presencia de agua u otros productos; se determina mediante inspección visual; se trata de una “garantía” para el cliente.

Color

Se determina por comparación del color del producto con una escala normalizada. Puede ser indicativo de la contaminación por combustibles residuales o de baja estabilidad del producto.

Contenido de agua

La presencia en el combustible de agua en pequeñas concentraciones deteriora la calidad del mismo en diferentes aspectos como el aspecto visual (opacidad) o la tendencia a la corrosión. El contenido de pequeñas cantidades de agua se determina mediante el procedimiento de Karl-Fisher.

Contenido de agua y sedimentos

La presencia en el producto de cantidades sensibles de agua y sustancias sedimentables (orden de magnitud del %) puede ser origen de problemas en diferentes momentos de la manipulación y uso, como aparición de depósitos en los tanques de almacenamiento, obstrucción de elementos filtrantes, corrosión... Esta característica se determina mediante centrifugación de la muestra. La norma **ASTM D 1796** permite la determinación de esta característica.

Partículas sólidas

La presencia de partículas sólidas suspendidas puede originar problemas de deterioro (fundamentalmente asociados a fenómenos de desgaste) de equipos en la manipulación y uso del producto. Esta característica se determina mediante la cuantificación de las sustancias retenidas en un filtro tras filtración de un volumen de producto en condiciones estándar.

Seguridad

El producto debe garantizar una seguridad mínima en operaciones de manipulación y uso, especialmente en aquellas características respecto de las que cabe esperar una mayor peligrosidad. La propiedad relacionada es la tendencia del producto a generar atmósferas inflamables, el punto de inflamación descrito con anterioridad

Aditivos

De forma general, los aditivos susceptibles de ser utilizados en el caso de los gasóleos son los mismos que los indicados en el caso de las gasolinas, entendiendo tal similitud en lo que a funcionalidad se refiere, pues los compuestos utilizados son diferentes para actuación óptima en uno y otro caso.

Existen, no obstante, dos familias de aditivos que son de utilización frecuente en el caso de los gasóleos y que no se utilizan en el caso de las gasolinas:

Aditivos antiespumantes

Son compuestos que reducen la tendencia a formar espumas en las operaciones en las que el producto sufre algún tipo de agitación, utilizados para aprovechar esta actuación en el instante del reabastecimiento por parte del cliente, cuando la disminución de la espuma implica un mayor llenado del depósito y disminuye el riesgo de salpicadura.

Aditivos mejoradores de lubricidad

A medida que disminuye el contenido en azufre de los gasóleos, por utilización de tecnologías de hidrodesulfuración en los procesos, disminuye también el carácter lubricante de los gasóleos; como quiera que este carácter es necesario para lubricar las bombas de combustible de los vehículos, tal disminución debe ser compensada mediante la adición de productos que tengan esa propiedad.

Grados de combustible Diesel

1. Combustible diesel Bajo Azufre No. 1-D: Fracción que va desde la kerosina volátil hasta destilados medios; para motores de alta velocidad con variaciones frecuentes y amplias variaciones de cargas y velocidades.
2. Bajo Azufre No. 2-D: Destilado menos volátil que el anterior explicado; para motores de alta velocidad con velocidades y cargas uniforme.
3. Combustible diesel No. 1-D: igual al del inciso 1) pero sin restricción del contenido de azufre.
4. Combustible diesel No. 2-D: igual al del inciso 2) pero sin restricción del contenido de azufre.
5. Combustible diesel No. 4-D: mezcla mas viscosa de combustible destilado con combustible residual: para uso en motores de baja y alta velocidad.

El grado de los combustibles está relacionado con el área geográfica o mercado, que comercializa los diesel según la prestación o servicio al que esté dirigido.

2.4.- COMBUSTIBLES DE AVIACION

Hay dos tipos de combustibles de aviación: Las Gasolinas de aviación y el Keroseno Jet Fuel. Los primeros se utilizan en motores de combustión interna y los segundos en motores de Turbina. Los productos también son distintos por su uso para aviación civil o en militar.

2.4.1.- GASOLINA DE AVIACION

Desde el punto de vista de volumen, la producción y consumo de gasolina de aviación es pequeño y desde luego no es un factor determinante en el margen de refino. En la actualidad existen tres tipos: la 80 Civil, 100LL Civil y la 100 Militar, el número de la denominación hace referencia a su índice de Octano, característica que junto con el contenido en Tetraetilo de Plomo, color y contenido en colorante son las que diferencian los distintos grados, siendo el resto de las características iguales para todos.

Obtención

El producto final permite la adición de la mayoría de los componentes que se usan en las gasolinas automotor además del aditivo antidetonante (Tetraetilo de Plomo). Normalmente el intervalo de ebullición está entre los 40 y los 170 ºC (este es el valor máximo permitido de su punto final de ebullición). Los componentes principales son el alkilado, formado casi exclusivamente por isooctano que aporta un alto octano, gasolina procedente de reformado catalítico, que aporta un alto octano pero un bajo poder calórico y un alto punto de cristalización y por último nafta ligera, de bajo octano que permite ajustar la volatilidad. Normalmente está compuesta por 60% de parafinas, 30% de naftenos y 10% de aromáticos.

Características

Al igual que en el resto de combustibles, las características exigibles a una gasolina de aviación están relacionadas a su combustión, sistema de alimentación, contaminación, distribución, manipulación y almacenamiento. A continuación se detallan las características y los métodos utilizados para su determinación.

Número de Octano

El combustible debe tener un comportamiento distinto en la operación de despegue, en el que se requiere la máxima potencia del motor, que en la operación de crucero. En las condiciones de despegue el motor debe funcionar en condiciones de aire/combustible alta, mezcla rica, mientras que en condiciones de crucero la mezcla a utilizar es una mezcla pobre. Esto exige un valor mínimo de octano diferente en cada caso y la medición del mismo se realiza también en motores diferentes.

Anteriormente se ha definido el Índice de Octano como un valor comprendido en una escala entre 0 (heptano) y 100 (isooctano). En el caso de las gasolinas de aviación que exigen octanos superiores a 100 (130 IO Motor para el grado 100 y 100LL), el valor superior de la escala se consigue mediante aditivación con TEL (Tetraetilo de Plomo).

La Norma **ASTM D 909,** Test for Knock Characteristics of Aviation Fuels by Spercharge Method, método de sobrecarga, permite la determinación del octano en mezcla rica, mientras que la **ASTM D 2700,** Test Method for Knock charateristics of Motor and Aviation Fuels by de Motor Method, método motor, permite la determinación del octano en mezcla pobre.

Poder Calórico

Debido al estrecho intervalo de destilación y poca variación de densidad en este tipo de combustible no existen grandes variaciones de poder calórico. La norma **ASTM D 3338** determina el Calor de Combustión Neto. Mediante la Norma **ASTM D 4809** se determina el calor de combustión por calorímetro de bomba, método más preciso. Existe un método rápido e indirecto que utiliza el contenido de aromáticos, gravedad, destilación y azufre para estimar el poder calórico.

Volatilidad

Curva de destilación

Se mide por la curva de destilación **ASTM D 86**, al igual que en las gasolinas de automoción. Las de aviación deben tener una volatilidad suficiente para asegurar la vaporización completa en la cámara de combustión del motor, facilitar una correcta mezcla aire/combustible y al mismo tiempo evitar una vaporización excesiva que produzca el fenómeno de "vapor lock" en las líneas de combustible.

Los parámetros que se especifican en este tipo de gasolina son el porcentaje evaporado a las temperaturas de 75, 105, 135 y 170 ºC.

Presión de Vapor Reid

Como en el caso de las gasolinas comerciales la de aviación debe tener una presión de vapor Reid comprendida en un estrecho margen, cuyos límites son de 38 y 49 kPa. El límite inferior controla una volatilidad adecuada para la puesta en marcha del motor y el superior controla un posible exceso de vaporización del combustible. La Norma **ASTM D 323** permite medir esta característica.

Fluidez

Para evitar el bloqueo de las líneas de alimentación o una disminución del flujo de combustible desde el tanque de almacenamiento a la cámara de combustión, producido por una obturación total o parcial como consecuencia de la cristalización y posterior precipitación de los hidrocarburos parafínicos, es necesario que la gasolina tenga un punto de cristalización adecuado. El punto de cristalización mide la temperatura más baja a la que el combustible permanece libre de cristales de hidrocarburos sólidos.

La Norma **ASTM D 2386,** Test Method for Freezing Point of Aviation Fuels, permite la determinación de esta característica.

Corrosión

La principal fuente de corrosión es el contenido en azufre, especialmente el azufre mercaptano.

Se mide de forma directa por el efecto corrosivo del combustible sobre una tira de cobre.
La norma **ASTM D 130,** Test Method for Detection of Cooper Corrosion from Petroleum Products by the Cooper Strip tarnish Test, permite determinar esta característica.

Por otro lado, el azufre total se limita también a valores muy bajos debido a su efecto negativo sobre el poder antidetonante del Tetraetilo de Plomo.
La Norma **ASTM D 2622,** Test Method for Sulfur in Petroleum Products, método de espectrografía por rayos X, se utiliza para determinar el contenido en azufre total.
Otras normas que también se pueden utilizar son las **ASTM D 1266,** Método lámpara**, ASTM D 3120,** Método Microcolumbométrico oxidativo, **ASTM D 5453,** Método fluorescencia ultravioleta**.**

Contaminantes

Para evitar la adulteración de este tipo de combustibles, con alcohol u otros componentes polares, se utiliza como agente detector su solubilidad en agua. De esta forma se mide el cambio de volumen de una fase acuosa fija añadida a un volumen fijo de combustible.

La Norma **ASTM D 1094,** Test Method for Water reaction of Aviation fuels, permite esta determinación.

2.4.2.- JET FUEL

GENERALIDADES

El Jet fuel es el combustible utilizado en aviación para turbina de reacción.

Lo constituyen los hidrocarburos no olefínicos entre C_9 a C_{12} y que por lo tanto destilan en un intervalo de 150 a 250 ºC. La mezcla de estos hidrocarburos debe proporcionar una buena combustión.

Obtención

Los componentes que lo conforman proceden de un corte de la destilación directa de crudo. Determinados crudos pueden producir kerosenos o mezclas keroseno/nafta que cumplan con las especificaciones de Jet Fuel de una forma directa, sin embargo para casi la totalidad de crudos es necesario un posterior tratamiento hidrogenante suave o un endulzamiento para eliminación de mercaptanos, disulfuros y otros compuestos que confieren al producto una baja estabilidad térmica.

Otros procesos, como el Hidrocraqueo, producen kerosenos susceptibles de ser utilizados como componente de Jet fuel.

En determinadas ocasiones una fracción de intervalo de ebullición adecuado procedente de FCC y sometido a una hidrogenación severa posterior puede formar parte también de la mezcla de Jet Fuel.

Características

También en este caso se pueden agrupar las características que deben cumplir este tipo de combustibles en función de su combustión, sistema de alimentación, contaminación, distribución, manipulación y almacenamiento.

Combustión

La calidad de la combustión en una turbina viene determinada por el tipo de hidrocarburo que lo conforma. Los hidrocarburos de tipo parafínico son los que mejores características poseen, mientras que los de tipo aromático son los peores. Los de tipo nafténico tienen un comportamiento intermedio entre ambos. Los olefínicos, que pueden no estar presentes debido al origen de destilación directa del crudo o de procesos de hidrogenación de las fracciones, tendrían también un mal comportamiento.

Las características que miden esta calidad son tres: El Punto de humo, la radiación de llama, el contenido en naftenos y el contenido en aromáticos:

Punto de Humo

El Punto de Humo da una indicación de la capacidad de formación de humo y se relaciona indirectamente con la composición hidrocarbonada del combustible. En términos generales puede decirse que la tendencia a la formación de humo es mayor cuanto más aromático es el producto.

Mide la máxima altura de una llama que puede producirse en determinadas condiciones sin que se desprenda humo. Cuanto mayor es el punto de humo menor es su tendencia a su formación. La Norma **ASTM D 1322**, Standard Test Method for Smoke Point of Aviation Turbine Fuels, permite esta determinación.

Número Lumino métrico

La radiación de llama se expresa en forma del denominado Número Lumino métrico (Luminometer Number), este número da una indicación relativa de la radiación emitida por la llama producida en la combustión, en unas determinadas condiciones del combustible. Cuanto mayor es el número menor es la tendencia a la radiación. Al igual que el punto de humo está relacionado indirectamente con la composición hidrocarbonada del combustible y además existe una correlación entre ambos.

La Norma **ASTM D 1740**, Test Method for Luminometer Numbers of Aviation Turbine Fuels, permite la determinación de esta característica.

Composición hidrocarbonada

Aromáticos

El contenido en aromáticos vendrá dado por la naturaleza del crudo. El valor especificado de 20 % vol máximo es bastante aceptable desde el punto de vista de formulación del producto, aunque individualmente algunos crudos pueden sobrepasar este valor para el corte de destilación adecuado, la mezcla con otros crudos permite resolver la situación.

La determinación del contenido en aromáticos se realiza por el método FIA, Norma **ASTM D 1319,** Adsorción por Indicador Fluorescente, ya indicado anteriormente en el estudio de las gasolinas o la Norma **ASTM D 156,** cromatografía Saybolt.

Naftalenos

El contenido en Naftalenos puede realizarse mediante la Norma **ASTM D 1840**, método de espectrometría ultravioleta, Standard Test Method for Naphtalene Hydrocarbons in Aviation Turbine Fuels.

Densidad

No es crítica, sin embargo limita indirectamente el intervalo de destilación de los hidrocarburos presentes en el combustible. Otro aspecto importante a considerar es que, ya que la densidad mide la relación entre la masa del producto y el volumen ocupado, el volumen es un factor limitante en aviación, por otro lado, altas densidades significan mayor poder calórico. Se determina mediante las Normas **ASTM D 1298 o ASTM D 4052.**

Punto de cristalización

El Jet fuel debe tener un comportamiento en frío que evite la cristalización de parafinas en el sistema de combustible a las muy bajas temperaturas a las que será utilizado. Puesto que, no es posible la utilización de aditivos depresores del punto de cristalización, la limitación en esta característica limitará a su vez el intervalo de ebullición ya que no podrán entrar parafinas pesadas con punto de cristalización alto.

La Norma **ASTM D 2386,** Test for freezing-point of Aviation Fuels, permite determinar esta característica.

El valor especificado para el JP4 es de –55 ºC

Viscosidad

El jet debe tener una viscosidad adecuada para que el combustible fluya correctamente a las bajas temperaturas de utilización y la vaporización o atomización sea la correcta en las boquillas de los quemadores en la turbina.

La Norma **ASTM D 445,** Determination of Kinematic Viscosity of Transparent an opaque Liquids, permite la determinación de esta característica.

Volatilidad

No existe una única característica que defina la volatilidad de un Jet Fuel. Una medida indirecta de la misma se realiza mediante la Curva de Destilación, el Punto de Inflamación y la Presión de Vapor Reid.

Ya se ha hablado antes de la Curva de Destilación ASTM D 86 y de la Presión de Vapor Reid.

Punto de Inflamación

El Punto de Inflamación mide la mínima temperatura a la que una llama produce la inflamación de los gases producidos por la evaporación superficial del combustible confinado en un vaso abierto o cerrado. Da una indicación de las condiciones de seguridad que deben adoptarse en la utilización del combustible para prevenir accidentes. Su determinación puede realizarse por las normas siguientes:

La Norma **IP 170,** Flash Point by Abel Method, la Norma **ASTM D 93,** Standard Method for Flash-Point by Pensky-Martens Closed Cup Tester, la Norma **ASTM D 56,** Standard Method for Flash-Point by Tag Closed Method y la Norma **ASTM D 3828,** Test Method for Flash Point by Small Scale Closed Cup Tester.

Los resultados obtenidos por varios métodos no son correlacionables.

Estabilidad Térmica

El jet fuel se utiliza también como agente refrigerante del aceite lubricante de la turbina, en el sistema hidráulico, aire acondicionado, etc. El combustible sufre por lo tanto un choque térmico elevado en estas operaciones, por lo que es necesario que posea una estabilidad adecuada que impida la formación de lacas y depósitos que afecten a los sistemas de combustión presentes en la turbina.

La Norma **ASTM D 3241,** Test for Thermal Oxidation Stability of Aviation Turbine Fuels (JFTOT Procedure), permite la determinación de esta característica.

Corrosión

La corrosión puede producirse en el almacenamiento y utilización de este combustible. El contenido en azufre mercaptano, azufre total y la acidez son los elementos que definen la tendencia a la corrosión.

La corrosión producida por el azufre mercaptano se mide directamente sobre una tira de cobre según la Norma **ASTM D 130,** Test Method for Detection of Cooper Corrosion from Petroleum Products by the Cooper Strip tarnish Test.

También puede determinarse la presencia de azufre mercaptano de forma directa mediante una valoración potenciométrica según la Norma **ASTM D 3227,** Test Method for mercaptan sulfur in Gasoline, Kerosine, Aviation Turbine and Distillate fuels, o bien mediante la prueba Doctor.

Otros tipos de componentes de azufre del tipo tiofénico, no mercaptano, en el proceso de combustión darán lugar a óxidos de azufre que potencialmente pueden ser focos de corrosión. La Norma **ASTM D 3120,** Método Microcolumbométrico oxidativo, así como la **ASTM D 5453,** Método fluorescencia ultravioleta, permiten determinar esta característica.

El contenido total de azufre se determina según las Normas **ASTM D 1266,** Método lámpara, **ASTM D 2622,** Método espectrografía fluorescente por longitud de onda dispersiva de rayos-X, **ASTM D 1552** de alta temperatura y **ASTM D 4294,** Método espectrografía fluorescente por energía dispersiva de rayos-X.

La especificación en azufre tiene un límite máximo de 0,2 %peso.

La presencia de componentes de Plata en los sistemas de fuel y turbinas en las aeronaves ha propiciado también la puesta a punto de un método de corrosión a la Plata, la Norma **IP 227.**

La acidez se determina según la Norma **ASTM D 3242.**

En los procesos de refinación se obtiene un gran número de productos intermedios o finales, en la siguiente tabla se listan algunos de ellos y algunas de sus características físicas.

Tabla 2.18			
CARACTERISTICAS DE PRODUCTOS			
	Intervalo Destilación ºC	Masa Molecular Media	Número átomos carbono
LPG	-42 - 0	44 - 58	3 - 4
Gasolina	0 - 210	100 - 110	4 - 11
Keroseno Aviación	190 - 270	160 - 190	10 - 15
Gasóleo Automor	190 - 345	245	15 - 20
Residuo Atmosférico	345+		25+
Gasoil Ligero Vacío	345 - 425	320	20 - 25
Gasoil Pesado Vacío	425 - 560	430	25 - 50
Residuo de Vacío	560+	800+	50+

Los combustibles de motor, que son los productos de mayor valor añadido, Gasolinas, Kerosenos y Gasoil tienen un molecular medio inferior a 300 mientras que el resto de intermedios, más pesados y de menor valor económico, tienen masas moleculares mucho mayor y representan entre el 25 y el 50 % del rendimiento en destilación directa. El interés principal de los procesos de refino será en convertir estos productos de mayor masa molecular en otros de menor y de mayor valor económico.

Si en lugar de hablar en términos de masa molecular y número de átomos de carbono se hace en términos de relación C/H, el valor deseado para los productos de un intervalo de destilación de los combustibles está entre 5 y 7, los productos policíclicos, lineales o condensados tienen valores por encima de 12.

Desde el punto de vista de procesos hay dos maneras de disminuir el molecular medio y bajar al mismo tiempo su relación C/H:

1. Eliminando carbono formando coque (Alta masa molecular, alta C/H).
2. Adición de Hidrógeno (Baja masa molecular, baja relación C/H).

El primer sistema es relativamente barato, el segundo es más caro ya que incluye los costos de la producción de hidrógeno. En general los procesos que intervienen en el esquema refino se basan en las siguientes transformaciones:

- **FÍSICAS**
  - SEPARACION
    - Destilacion o fraccionamiento
    - Absorción
    - Adsorcion
    - Extraccion
  - MEZCLA (BLENDING)
- **QUÍMICAS**
  - REDUCCION DE LA MASA MOLECULAR MEDIA
    - Visbreaking
    - Coquizacion
    - FCC (Fluid catalytic cracking o Cracking catalítico)
    - Hidrocraqueo
  - INCREMENTO DE LA MASA MOLECULAR MEDIA
    - Alquilación
    - MTBE
    - TAME
    - Polimerización

- CAMBIO ESTRUCTURA MOLECULAR
  - Hidrotratamientos
  - Reformado catalítico
  - Isomerización
- PROCESOS AUXILIARES
  - Reformación al vapor
  - Recuperación de azufre

Se conoce como esquema de refino al conjunto de procesos que constituyen un determinado tipo de refinería, básicamente pueden considerarse cuatro esquemas tipo:

- TOPPING o destilación atmosférica
- HYDROSKIMING que incluye el hidrotratamiento
- CONVERSION, con transformación de destilados de vacío en ligeros.
- CONVERSION PROFUNDA, con transformación de residuos de vacío en destilados ligeros.

Disponer de uno u otro esquema de refinación es función del entorno económico de la refinería, de su mercado y de sus posibilidades de aprovisionamiento de crudos. Cuanto más sofisticada es una refinería mayor habrá sido el costo de su inversión y también lo son los costos de operación, como contrapartida el valor de los productos obtenidos es también mayor.

Los diferentes cortes, corrientes intermedias o derivados de los diferentes procesos del esquema, dependerán de estos mismos factores. A continuación se exponen rangos usuales de algunas características de los mismos, que no corresponden con especificaciones de productos, que pueden ajustarse u obtenerse valores diferentes según cambien las condiciones del entorno o destino final de los mismos.

Destilación Atmosférica:

Nafta ligera:

Punto inicial de destilación equivalente al de los pentanos
Punto final entre los 60 y 90 ºC, dependiendo de las necesidades en la formulación de gasolinas comerciales.
RON de 63-67, pudiendo ser mayor, alrededor de 75, para base nafténica.

Nafta pesada:

Punto inicial el de final de la Nafta ligera, alrededor de 80 ºC
Punto final entre 140 y 180 ºC.
RON de 40-60, por lo que no se utiliza en la mezcla de gasolina y se somete al proceso de reformación.
El punto final tiene especial importancia como inyecto al reformador, ya que por encima de 200ºC se presentan aromáticos polinucleares que coquizan depositando carbón sobre el catalizador y desactivándolo.
En cuanto al punto inicial, el contenido en benceno y sus precursores (parafinas y naftenos en C6), puede aconsejar su no inclusión en la alimentación, ya que el benceno estará posteriormente limitado en la Gasolina como producto de mercado.
Un índice de referencia de la calidad de la alimentación es el denominado N+2A (Contenido en naftenos más dos veces el contenido en aromáticos en % vol). Hay correlaciones entre este valor, la curva de destilación y el API que permiten predecir la formación de aromáticos en el proceso y el número de octano del producto para diferentes catalizadores y condiciones de operación.

Kerosina:

Intervalo de destilación aproximado de 160 – 260 ºC
Ajuste del Punto de Inflamación en el Despojador (stripping).

Diesel y el Gasoil atmosférico:

Intervalo de destilación global de 240 – 360 ºC.
Ajuste del Punto de Inflamación de las extracciones en el Despojador.
Punto de Niebla y el POFF suelen ser especificaciones de las más críticas, ya que el valor de estas propiedades aumenta a medida que aumenta el punto final de destilación.
Son estas propiedades de frío las que determinan el punto de corte entre ambos chorros y el final del rango.
Para crudos parafínicos el rango disminuye.

Diesel: Intervalo de destilación entre los 240 – 300 ºC y

Gas oil: 300 – 345 a 360 ºC

La Tabla 2.19 muestra la variación en densidad, Punto de Niebla e Índice de Cetano para diferentes cortes TBP de crudo Amna.

Tabla 2.19

VARIACIÓN DE LAS PROPIEDADES DE LA 3ª EXTRACCIÓN DEL CRUDO AMNA

		CORTE TBP			
		300 – 345 ºC	300 – 350 ºC	300 – 355 ºC	300 – 360 ºC
Densidad	kg/m^3	0,8351	0,8357	0,8354	0,8370
Azufre	% peso	0,143	0,145	0,146	0,148
Punto de Niebla	ºC	11,5	12,5	13,5	14,5
Índice de Cetano		59,3	59,3	59,2	59,2
Temperatura 95% destilado	ºC	324		332	336

Se observa que mientras en densidad, Azufre e Índice de Cetano las variaciones son mínimas, en Punto de Niebla y Temperatura de destilación del 95% son bastante acusadas entre un corte 300-345 ºC y otro 300-360 ºC. Cuanto más parafínico es el crudo mayor variación se encuentra en el Punto de Niebla de estos cortes.

Residuo atmosférico:

Es el producto de fondo de la torre de destilación cuyo punto final de ebullición es mayor a 370 ºC. Tiene dos destinos fundamentales: Mezcla de Fuel Oil e Inyecto a la torre de destilación al Vacío.

2.5 – COMBUSTIBLES PESADOS.

2.5.1.- FUEL OIL

GENERALIDADES

La especificación en viscosidad es la limitante en este corte, con un valor de 380 cSt a 50 ºC. Se dificulta alcanzar la misma al priorizar la obtención de otros derivados más ligeros, como el diesel, que aportan más valores.

Las refinerías de esquema complejo obtienen el fuel oil como mezclas de los derivados pesados que se producen en sus diferentes procesos. Para alcanzar la especificación en viscosidad se adicionan cortes ligeros, denominados “cutter”, que tienen bajo contenido en azufre, que es la otra especificación limitante.

La estrategia de la mezcla es resultado de la disponibilidad y demanda de productos, incluido el crudo. Uno de los cortes que más se degrada como cutter es la kerosina.

La tabla siguiente muestra las especificaciones de dos fuel oil españoles

CARACTERÍSTICA	UNIDADES	FUEL 1 BIA	FUEL 2 BIA	ASTM
Densidad a 15ºC	Kg/m^3	anotar	anotar	D 1298
Color		negro	negro	visual
Azufre	% masa	máximo 1	máximo 1	D 4294/ D 2622/D 129
Viscosidad cinemática a 50º C	mm^2/s	máximo 220	máximo 380	D 445
Punto de inflamación	ºC	mínimo 65	mínimo 65	D 93
Agua y sedimentos	% vol	máximo 1	máximo 1	D 1796
Agua	% vol	máximo 0,5	máximo 0,5	D 95
Potencia calorífica superior	kcal/kg	mínimo 10000	mínimo 10000	D 240
Potencia calorífica inferior	kcal/kg	mínimo 9500	mínimo 9500	D 240
Cenizas	% masa	max 0,15	max 0,15	D 482
Estabilidad: Sedimento potencial total	% masa	máx 0,15	máx 0,15	
Vanadio	mg/kg	máx 300	máx 300	D 5708/ D 5683

Las características que se miden de los cortes de destilados pesados varían teniendo en cuenta el destino final, lo que se muestra en la tabla siguiente:

CARACTERÍSTICA	UNIDADES	Quemadores (Hornos, calderas)	Turbina de gas	Marino (Bunker)
Densidad a 15ºC	kg/m^3	x	x	x
Corrosión	Lámina de cobre	x		
Azufre	% masa	x		x
Viscosidad cinemática a 50º C	mm^2/s	x	x	x
Punto de inflamación	ºC	x	x	x
Agua y sedimentos	% vol	x	x	x
Destilación		x	x	
Potencia calorífica superior	kcal/kg			
Potencia calorífica inferior	kcal/kg	x	x	
Cenizas	% masa	x	x	x
Residuo de carbón Ramsbotton	% masa	x	x	x
Vanadio	mg/kg			x
Número de Cetano				x
Punto de niebla	ºC			x
Punto de escurrimiento	ºC			x

Ejercicio # 9

Se dispone de un corte lateral de gas oil de la cuarta extracción y el residuo de una torre de destilación atmosférica, cuyas se características se muestran en la tabla a continuación.

CRUDO LIGERO DATOS DE COMPONENTES						
		1ªEXTR	2ªEXTR	3ªEXTR	4ªEXTR	Res. Atm
Rendimiento s/crudo	% peso	14,97	9,19	11,42	1,82	45,70
Rendimiento s/crudo	% vol	18,68	10,90	13,18	2,04	47,27
Densidad	Kg/l	0,9717	0,8345	0,866	0,8925	0,9667
Azufre	% peso	0,137	0.938	1.750	2.158	3.409
Viscosidad @50ºC	cSt	1,18	2,3	4,49	8,05	411,74
Niquel	% peso					33,2
Vanadio	% peso					7,55

La 4ª Extracción se define como el corte TBP 360 – 370 ºC, no se puede utilizar en la formulación de Gasoil por sus altos valores de densidad y propiedades de frío, se unirá siempre al Residuo atmosférico, por la mezcla de ambos se obtiene el Residuo 360 $ºC^+$ en lugar del 370 $ºC^+$.

Exponemos el cálculo de densidad y azufre que son propiedades aditivas y se cumplen las proporciones que se utilizan para cualquier cantidad de inyecto a la torre atmosférica

Densidad de la mezcla

La densidad es aditiva volumétricamente, la proporción en volumen de cada componente en la mezcla final es:

4ª Extracción: 2,04 / (2,04 + 47,27) = 0,0414

Res 370 ºC+: 47,27 / (2,04 + 47,27) = 0,9586

Residuo 360 ºC+ será: 0,0414*0,8925 + 0,9586*0,9667 = **0,9636**

Azufre de la mezcla

El azufre es aditivo en peso, la proporción de cada componente en la mezcla final es:

4ª Extracción: 1,82/(1,82+45,70) = 0,0383
Res. 370 $ºC^+$: 45,70/(1,82+45,70) = 0,9617
Residuo 360 ºC+ será: 0,0383*2,16 + 0,9617*3,41 = **3,36**

Viscosidad de la mezcla

La viscosidad no es linealmente aditiva, por lo que el cálculo se realiza a través del índice de viscosidad que puede ser volumétrico o másico. Los cálculos de este parámetro en base másica se muestran en la tabla siguiente

Índice de Mezcla de Viscosidad		
Componente	Visc a 0ºC cSt	Índice de Mezcla
1ª Extracción	1.18	5,4354
2ª Extracción	2.30	12,7695
3ª Extracción	4.49	18,3924
4ª Extracción	8.05	22,3053
Res 370 ºC+	411.74	37,0722

Se propone el cálculo de la viscosidad de la mezcla siguiendo los pasos de los ejemplos anteriores. Esta viscosidad resulta ser inferior a la especificada de 380 cSt, con lo que no será necesaria una fluidificación posterior.

En el caso de que este valor hubiera resultado superior a los 380 cSt, se procedería a calcular la mezcla binaria entre la 1ª Extracción y el Residuo 360 $ºC^{+.}$ Los valores de densidad y azufre deben calcularse de nuevo y ver si cumplen sus especificaciones.

A partir del residuo obtenido en la destilación atmosférica pueden recuperarse destilados pesados adicionales mediante su destilación a presión reducida en lo que se denomina Destilación a Vacío. Este proceso incrementa el valor añadido del residuo atmosférico que pasa de ser un componente del Fuel oil a Gas oil, vía destilados, alimentación a otros procesos de conversión o bases lubricantes, por último el residuo de vacío puede utilizarse como Fuel oil o como Asfalto, ajustando el mismo con las condiciones de operación y la mezcla de crudo que se inyecta a destilación atmosférica.

El objetivo principal de las columnas de destilación a vacío es maximizar la recuperación de destilados minimizando los consumos energéticos específicos. El fraccionamiento no es tan efectivo como en una columna atmosférica, ya que el número de platos no es superior a cinco. Para mejorar el fraccionamiento y evitar el manchado de los productos destilados se trabaja con rellenos entre platos.

La alimentación, una vez calentada en el horno, se introduce en la columna en la zona flash. La temperatura en esta zona suele estar restringida a unos 410 – 415ºC para evitar el craqueo del residuo. El vacío en la torre se mantiene mediante unos eyectores. La presión mínima a la que se suele trabajar en la zona flash es de unos 10 mbar.

Para ayudar a mantener la baja presión parcial de hidrocarburos en esta zona las torres pueden tener una inyección de vapor (torres húmedas) que actúa como despojador del residuo. Otras torres, más modernas, actúan sin esta inyección de vapor (torres secas) y aprovechan una estructura especial de los "internos" de la torre.

La integración energética de la unidad obliga a un intercambio de los reflujos y extracciones laterales con la alimentación. Normalmente estas unidades están integradas energéticamente con la columna de destilación atmosférica.

La necesidad de obtener el máximo rendimiento en destilados y al mismo tiempo mantener la eficiencia en el fraccionamiento obliga a la utilización de unos rellenos especiales que permiten puntos de corte TBP de hasta 580 ºC.

En la Tabla 2.20 se indican los datos de rendimientos y propiedades de los destilados, para los crudos de referencia, en una unidad de vacío.

En este caso se han considerado dos extracciones laterales:
Gasoil ligero de vacío con un corte TBP 370 – 425ºC
Gasoil pesado de vacio con un corte TBP 425-565ºC.

Aunque la mayor parte de las torres permiten dos corrientes laterales, dependiendo del esquema de refino de cada refinería, aguas abajo de la torre de vacío, las dos extracciones pueden mezclarse en una única en el límite de batería de la unidad, dando lugar a un único Gasoil de vacío (VGO), o bien procesarse independientemente.

Tabla 2.20

RENDIMIENTOS Y CARÁCTER ISTICAS DE LOS DETILADOS PESADOS Y RESIDUO ATMOSFERICO

		AMNA		ARABIA LT		BRENT		FORCADOS		MAYA	
		% peso	% vol	% peso	% vol	% peso	% vol	% peso	% vol	% peso	% vol
RENDIMIENTOS											
Gasoil de Vacío	370 - 538	25,26	28,82	23,58	25,81	24,12	26,64	28,04	30,12	20,15	21,49
Residuo de Vacío	538^+	22,88	23,94	22,12	21,69	13,58	13,80	8,69	8,79	41,50	38,52
PROPIEDADES											
GASOIL DE VACIO											
Densidad	kg/l	0,8761		0,9216		0,9053		0,9310		0,9374	
Azufre	% peso	0,197		2,625		0,591		0,274		2,97	
Punto de Inflamación	ºC	181,8		176		179		170		178	
Punto de Anilina	ºC	75,0		82,6		91,3		77,8		131,7	
Viscosidad a 50 ºC	cSt	27,27		34,91		36,62		54,01		50,78	
Destilación AST0 D1160											
Punto Inicial	ºC	391		391		391		391		391	
5 % vol destilado	ºC	396		394		396		394		394	
10 % vol destilado	ºC	406		398		4*3		396		400	
30 % vol destilado	ºC	442		421		432		407		428	
50 % vol destilado	ºC	468		451		458		424		460	
70 % vol destilado	ºC	491		481		581		448		487	
90 % vol destilado	ºC	513		509		506		488		512	
95 % vol destilado	ºC	520		517		515		504		519	
Punto Final	ºC	525		525		525		522		525	
RESIDUO DE VACIO											
Densidad	kg/l	0,9565		1,0199		0,9839		0,9887		1,0774	
Azufre	% peso	0,384		4,244		1,256		0,558		5,19	
Punto de Inflamación	ºC	264		266		262		256		277	
Viscosidad @ 50ºC	cSt	14179		36179		25232		32243		200000000	
Viscosidad @ 100ºC	cSt	590		700,3		390		449		144734	
Níquel	mg/kg	21		15		8		33		115	
Vanadio	mg/kg	5		68		36		8		844	
Carbono Conradson	% peso	13,6		20,40		13,7		12,7		28,7	

2.5.2.- ASFALTO

GENERALIDADES

Son compuestos formados por las fracciones pesadas del petróleo (asfaltenos y/o resinas), o por mezclas de estas con destilados, por lo que es el derivado más pesado del petróleo crudo. Se caracterizan por su resistencia, flexibilidad, grado de adhesión y resistencia al agua. Los asfaltos tienen una amplia variedad de usos que dependen fundamentalmente de su dureza.

Sus características generales son:

- ✓ Alta flexibilidad y ductilidad.
- ✓ Fuertemente adhesivo, produciendo mezclas cohesivas con piedras.
- ✓ Termoplástico.
- ✓ Durable.
- ✓ Resistente al agua.
- ✓ Buen aislante.
- ✓ Alta resistencia eléctrica.
- ✓ Resistente a la corrosión.
- ✓ No tóxico.
- ✓ Generalmente sin olor o sabor fuertes después de aplicado

CLASIFICACIÓN:

1. **Bitúmenes Asfálticos o Cementos Asfálticos**

- ✓ Son asfaltos preparados en refinerías a partir de residuos de Destilación al Vacío o de Desasfaltización, o de mezclas de éstos con destilados.
- ✓ Su uso principal es la pavimentación de carreteras.
- ✓ Los asfaltos más blandos generalmente son materia prima para la producción de Asfaltos Oxidados por soplado con aire.

- Clasificación por Penetración (60/70, 85/100, 120/150, 200/300.)
- Clasificación por Viscosidad: Asfaltos tipo AC (5, 10, 20, 40)

2. **Asfaltos Oxidados (tipo Roofer).**

- Clasificación por Penetración
- Clasificación por Punto de ablandamiento

3. **Asfaltos Diluidos:**

- ✓ Son asfaltos preparados en refinerías o en otro tipo de instalaciones por dilución del asfalto original con solventes livianos para facilitar su aplicación y disminuir su tiempo de secado en pavimentos.
- ✓ Se clasifican por su Viscosidad a 60 °C y por su Punto de Inflamación.
- ✓ Su uso principal es la pavimentación de carreteras.

BASE: ASFALTOS 100, 200 PEN

- De curado Rápido (Tipo RC). Solvente NAFTA (30-200 °C)
- De curado Medio (Tipo MC). Solvente KEROSENE (175-265 °C)
- De curado Lento (Tipo LC). Solvente GASOLEO (255-370 °C)

Las propiedades de los asfaltos que se ensayan son:

- **Viscosidad:** La viscosidad se mide generalmente a altas temperaturas, a las cuales ellos están en fase líquida. Las normas por la que se determina son **ASTM D 2171** y **ASTM D-2071**.

- **Penetración:** Indica la distancia a la que una aguja estándar, de punta roma, penetra verticalmente dentro de la muestra de asfalto, bajo condiciones prefijadas de carga, tiempo y temperatura. Se mide en décimas de milímetro. Se determina según las normas **ASTM D-5, IP-49, COVENIN 1105, PDVSA 4042**.

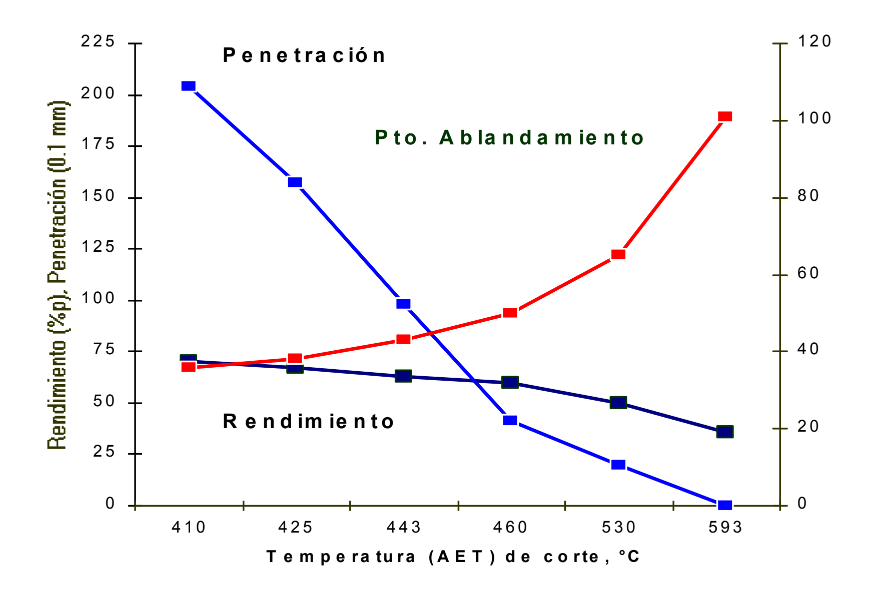
- **Punto de Ablandamiento Ring and Ball (R&B):** Es la temperatura a la cual un asfalto adquiere un determinado grado de consistencia que le permite a una bola estándar de acero atravesar por un orificio especificado según la prueba. La norma por la que se determina **ASTM D-36, API-58, COVENIN 419 y PDVSA 4115.**

- **Ductilidad:** mide la máxima elongación que puede resistir un asfalto antes de romperse al ser estirado en las condiciones que determina la prueba. Se determina según las normas **ASTM D-113, DIN 1995-U7, COVENIN 1123, PDVSA 4020**

La figura 2.4 muestra la relación de los parámetros con el corte de asfalto que se logra según el ajuste de la torre de vacío y la calidad del crudo procesado, tanto en densidad como en contenido de hidrocarburos (asfaltenos).

Figura 2.4

Efecto de la Temperatura de Corte en el asfalto



Ejercicio # 10

I-Identifique cuáles de las propuestas siguientes son verdaderas (V) y cuáles son falsas (F).

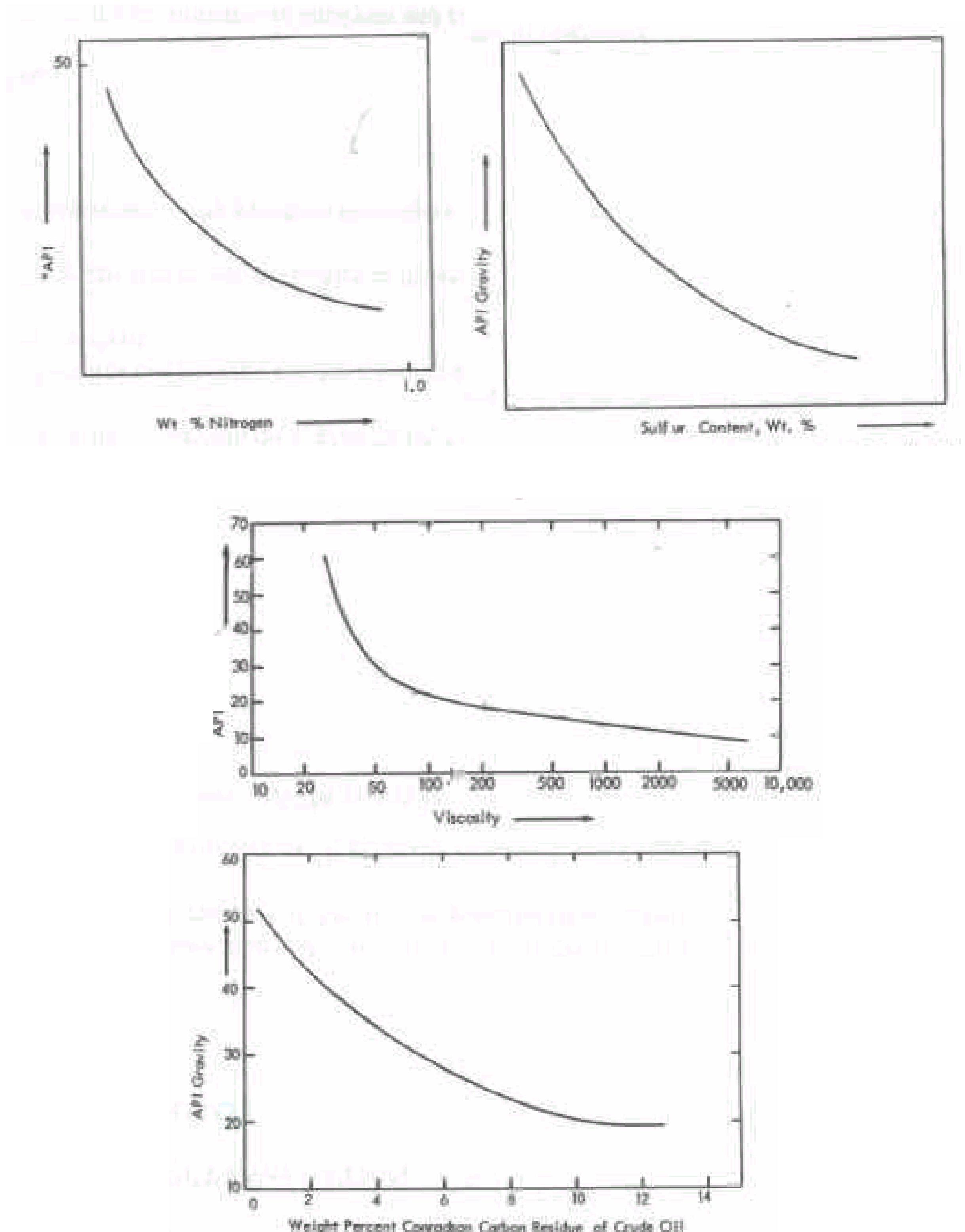
1. _____ La tendencia a la detonación de la gasolina motor se denomina número de cetano.
2. _____ Los combustibles diesel que en su composición predominan las parafinas y los naftenos tienen mejor característica detonante que los que en su composición predominan los aromáticos.
3. _____ La especificación en viscosidad es la limitante en la clasificación por grados de un Fuel oil.
4. _____ El azufre contenido en el crudo se distribuye uniformemente en sus cortes o derivados.
5. _____ El H_2S que acompaña al petróleo crudo constituye un elemento letal para las personas.
6. _____ Los compuestos del petróleo crudo y sus derivados que contienen azufre causan perjuicio a las instalaciones por su carácter químicamente básico.
7. _____ Los motores de los vehículos que utilizan combustible diesel y los que utilizan gasolina son iguales.
8. _____ La característica antidetonante de las gasolinas se expresa según el octanaje de la misma.
9. _____ La formulación de la mezcla de gasolina depende de la estación del año en los países con cambios estacionales notables.
10. _____ El corte del Jet Fuel corresponde al destilado atmosférico conocido como querosina.

II-Relacione los elementos de la primera columna con los de la segunda, más de una respuesta es posible.

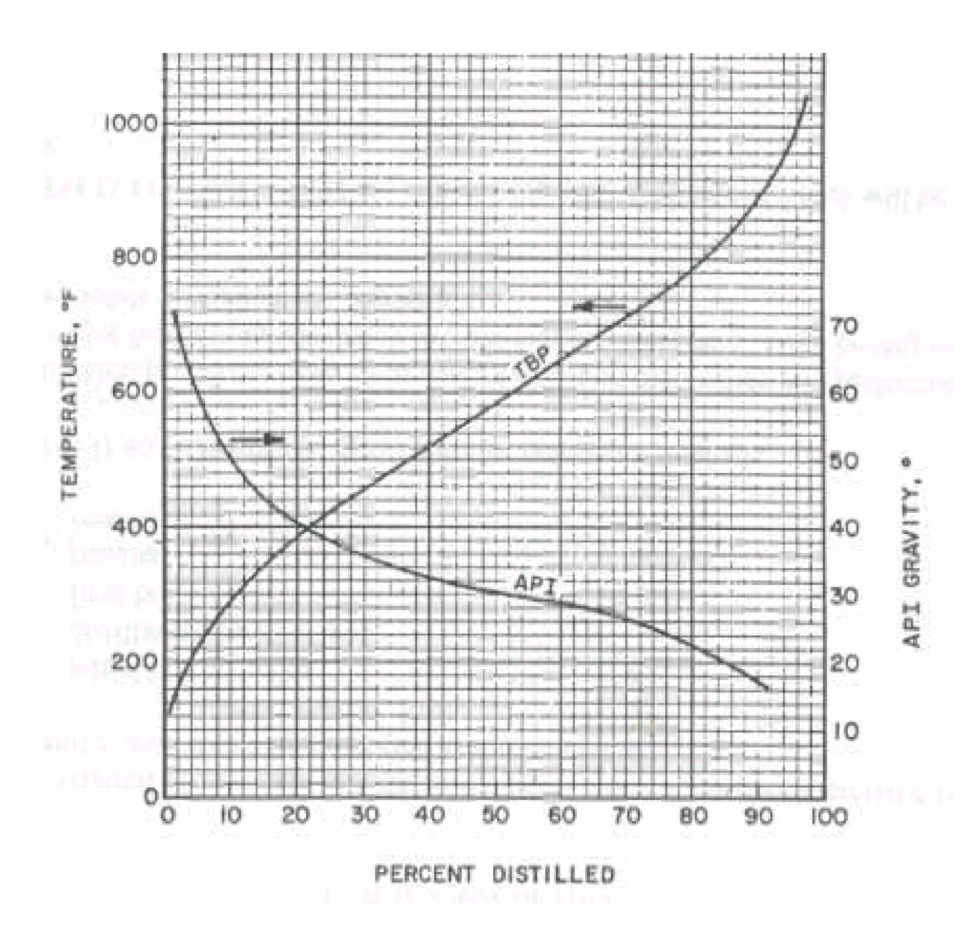
Unidad de medición	Característica
a. S/U	_____ Densidad
b. ºAPI	_____ Punto inicial de ebullición
c. ºC	_____ 95 %vol de destilado
d. kg/m^3	_____ RVP
e. % masa o peso	_____ Contenido de azufre (total)
f. % vol	_____ Período de inducción
g. cSt	_____ Cetano
h. mm^2/s	_____ Contenido de aromático
i. kPa	_____ RON
j. ppm	_____ Punto de niebla
k. minuto	_____ Corrosión
l. # lámina de cobre	_____ Punto de escurrimiento
m. Kcal/kg	_____ Agua y sedimento
	_____ Viscosidad cinemática
	_____ Punto de inflamación
	_____ Poder calórico
	_____ Gravedad específica
	_____ Ceniza
	_____ Intervalo de destilación
	_____ Punto de cristalización

Los siguientes anexos muestran gráficos que correlacionan algunas de las propiedades que se han estudiado con anterioridad.

Anexo I Relación entre el contenido de metales, de azufre, viscosidad y residuo de carbón de los crudos con su densidad.



Anexo II. Relación del % de destilado con la densidad del corte según la curva TBP de un crudo de 31,7 º API



Anexo III. Diesel: Relación entre la composición molecular y el Número de Cetano

